

Entwicklung und Charakterisierung von sphärischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Formkörpern und
deren Anwendung als Trägermaterial für Goldkatalysatoren

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Dipl.-Chem. Peter Jarzombek
aus Ruda Slaska / Polen

1. Referent: Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop
2. Referent: Prof. Dr. Siegmund Lang
eingereicht am: 09.03.2010
mündliche Prüfung (Disputation) am: 21.06.2010

Druckjahr 2010

Vorveröffentlichung der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Jarzombek, P., Prüße, U., Vorlop, K.-D.; Herstellung monodisperser kugelförmiger Trägermaterialien mit der JetCutter Technologie, (Poster), XXXXI. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, (2008)

Aytemir, M., Jarzombek, P., Prüße, U., Vorlop, K.-D.; Egg-shell gold catalysts on spherical alumina beads prepared by the sol-gel method, (Poster), Gold 2009, Heidelberg, (2009)

Prüße, U., Jarzombek, P., Vorlop, K.-D.; Egg-shell gold catalysts on small spherical alumina beads prepared by the sol-gel method, (Poster), EuropaCat IX, Salamanca, Spanien, (2009)

1	EINLEITUNG	9
2	AUFGABENSTELLUNG	13
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	15
3.1	Heterogene Katalyse	15
3.2	Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse	17
3.2.1	Aluminiumoxid.....	19
3.2.2	Böhmite.....	21
3.2.3	Sol-Gel-Prozess von Böhmite.....	23
3.3	Herstellung von Formkörperträgermaterialien.....	25
3.3.1	Herstellung sphärischer Trägermaterialien mit Tropfverfahren	28
3.3.2	Einfache Abtropf- und Atomisierverfahren	29
3.3.3	Strahlschneider-Verfahren	30
3.3.4	Herstellung von sphärischen Aluminiumoxidformkörpern	33
3.4	Charakterisierung von Trägerkatalysatoren	35
3.4.1	Viskosität	35
3.4.2	Textur.....	38
3.4.3	Mechanische Eigenschaften von Katalysatorformkörpern	42
3.4.3.1	Bruchfestigkeit von Formkörperkatalysatoren.....	42
3.4.3.2	Abriebfestigkeit von Formkörperkatalysatoren.....	43
3.4.4	Einheitlichkeit der Partikelgröße.....	44
3.5	Gold in der heterogenen Katalyse.....	45
3.5.1	Industrielle Nutzung von Goldkatalysatoren.....	47
3.5.2	Glucoseoxidation	47
3.6	Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen.....	50
3.6.1	Mikrokinetik.....	50
3.6.2	Makrokinetik.....	51

4	EXPERIMENTELLES	57
4.1	Herstellung und Charakterisierung der Böhmithydrosole	57
4.1.1	Herstellung der Böhmithydrosole	57
4.1.2	Viskositätsmessung	58
4.2	Herstellung sphärischer Trägermaterialien	59
4.2.1	Herstellung sphärischer Al_2O_3 -Partikel mit einer einfachen Abtropfvorrichtung	60
4.2.2	Herstellung sphärischer Al_2O_3 -Partikel mit dem Strahlschneider-Verfahren	61
4.3	Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen	63
4.4	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	64
4.4.1	Bruchfestigkeit.....	64
4.4.2	Abriebfestigkeit.....	65
4.5	Bestimmung von BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung	66
4.6	Herstellung sphärischer Goldkatalysatoren.....	67
4.7	Bestimmung des Goldgehaltes	68
4.8	Einsatz der Katalysatorformkörper in der Glucoseoxidation.....	69
4.8.1	Diskontinuierlicher Katalysatorteststand	70
4.8.1.1	Oxidation von Glucose mit Sauerstoff	70
4.8.1.2	Oxidation von Glucose mit Wasserstoffperoxid.....	71
4.8.2	Kontinuierlicher Katalysatorteststand.....	73
4.8.3	Bestimmung von Aktivität und Umsatz.....	74
4.8.4	Bestimmung der Selektivität mittels HPLC.....	75
5	SPHÄRISCHE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TRÄGERMATERIALIEN.....	77
5.1	Viskosität der Böhmithydrosole	77
5.1.1	Einfluss der Harnstoffbeladung	77
5.1.2	Einfluss der Böhmitbeladung.....	78
5.1.3	Einfluss der Salpetersäuremenge	80
5.1.4	Mischungsböhmit	83
5.1.5	Zusammenfassung der Viskosität	84

5.2	Verarbeitung der Böhmithydrosole mit dem Strahlschneider-Verfahren und der einfachen Abtropfvorrichtung	85
5.2.1	Strahlschneider-Verfahren	85
5.2.2	Einfaches Abtropfverfahren	90
5.3	Eigenschaften der sphärischen γ -Al ₂ O ₃ -Trägermaterialien	92
5.3.1	Partikelgrößenverteilung	92
5.3.1.1	Schrumpfungsverhalten	94
5.3.2	Mechanische Eigenschaften	98
5.3.2.1	Abriebfestigkeit	98
5.3.2.2	Bruchfestigkeit	100
5.3.3	Textur.....	104
5.3.3.1	Einfluss des Sol-Gel-Prozesses auf die Textur der hergestellten γ -Al ₂ O ₃ -Formkörper.....	104
5.3.3.2	Einfluss der Kalzinierdauer und –temperatur auf die Textur der hergestellten γ -Al ₂ O ₃ -Formkörper.....	109
5.3.3.3	Einfluss von Mischungsbohmiten auf die Textur der hergestellten γ -Al ₂ O ₃ -Formkörper.....	113
5.4	Auswahl geeigneter Trägermaterialien für sphärische Goldträgerkatalysatoren... ..	116
6	SPHÄRISCHE GOLDTRÄGERKATALYSATOREN	118
6.1	Herstellung sphärischer Goldträgerkatalysatoren	118
6.2	Kinetik sphärischer Goldträgerkatalysatoren in der Oxidation von D-Glucose	125
6.2.1	Selektivität der Glucoseoxidation mit sphärischen Goldträgerkatalysatoren...	126
6.2.2	Einfluss der Katalysatormenge	128
6.2.3	Einfluss der D-Glucosekonzentration.....	129
6.2.4	Einfluss der Trägermaterialbeschaffenheit.....	133
6.2.5	Einfluss des Katalysatordurchmessers	135
6.2.6	Einfluss der Temperatur.....	148
6.2.7	Langzeitstabilität der selbsthergestellten sphärischen Goldträgerkatalysatoren... ..	149

7	ZUSAMMENFASSUNG.....	158
8	AUSBLICK.....	162
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	163
10	ANHANG	176
10.1	Abkürzungsverzeichnis	176
10.2	Verwendete Geräte und Chemikalien	178
10.3	Danksagung	181
10.4	Lebenslauf.....	182

1 Einleitung

Die moderne chemische Industrie ist ohne die Verwendung funktionsstarker Katalysatoren nicht denkbar. Diese Entwicklung ist so weit vorangeschritten, dass heutzutage in etwa 90% aller chemischen Verfahren Katalysatoren verwendet werden [1, 2]. Verschiedene katalysierte Reaktionen, wie beispielsweise die biokatalytische Fermentation von Zucker zu Alkohol, fanden schon in der Antike Anwendung, wobei ihre zugrunde liegenden Prinzipien damals nicht bekannt waren. Die systematische wissenschaftliche Forschung begann vor ca. 100 Jahren und wurde seitdem intensiviert und stetig verbessert [3].

Die kommerzielle Nutzung katalytischer Prozesse lässt sich bis 1823 auf das von Döbereiner erfundene Feuerzeug zurückverfolgen. Weitere Meilensteine der Katalyse (Tab.1-1), die heute noch entscheidende Bedeutung für die Entwicklung der chemischen Industrie haben, wurden Anfang des letzten Jahrhunderts eingeführt. Ein bedeutender Wendepunkt in diesem Zusammenhang war das katalytische Cracken im Fließbett nach Lewis und Gilleland. Hierbei wurde neben der Einführung einer neuen Prozessform in die Verfahrenstechnik auch die Aufmerksamkeit auf abriebfeste Katalysatorteilchen gelenkt, welche für diese Prozessführung notwendig sind [4].

Tab. 1-1: Historischer Auszug über die angewandte Katalyse 1900 – 1945 [4]

Entdecker oder Firma	Jahr	Katalytischer Prozess
Haber	1909	Ammoniaksynthese
Ostwald	1910...	Salpetersäure aus Ammoniak
BASF (Mittasch)	1920...	Methanolsynthese
Lewis / Gilleland	1941	Cracken im Fließbett

Mit dem gesteigerten Interesse an katalysierten Prozessen begann gleichermaßen die Entwicklung funktionsstarker Katalysatoren für die verschiedenen Bereiche der chemischen Industrie (z.B. Chemieproduktion, Erdölverarbeitung und Umweltschutz). Allerdings steht der enorme wirtschaftliche Erfolg katalysierter Prozesse in einem Missverhältnis zu ihrem theoretischen Verständnis. So werden auch heute noch Katalysatoren weitgehend durch empirische Befunde entwickelt [5, 6]. Die Einführung tragfähiger wissenschaftlicher Konzepte tritt zwar immer mehr in den Vordergrund, ist aber aufgrund der Komplexität der Katalyse nicht erschöpfend [7].

Allgemein hängt die Eignung eines Katalysators für einen industriellen Prozess von den Zielgrößen Aktivität, Selektivität und Standzeit ab [1, 7, 8]. Hierbei ist die Aktivität des Katalysators ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion. Die Selektivität beschreibt den Anteil des Ausgangsmaterials, welcher in das gewünschte Produkt umgesetzt wird.

Unter Standzeit ist die Einsatzdauer eines Katalysators zu verstehen, in der keine Aktivitäts- und Selektivitätseinbußen zu verzeichnen sind. Eng mit der Standzeit verbunden sind die thermische, chemische und mechanische Stabilität eines Katalysators, welche dessen Lebensdauer maßgeblich bestimmen. Die Lebensdauer von Katalysatoren kann hierbei zwischen wenigen Minuten bis zu mehreren Jahren betragen. Die mit der Veränderung des Katalysators einhergehende Desaktivierung kann vielfältige Gründe haben [8, 9]. In der heutigen Zeit haben neben den ökonomischen Aspekten katalysierter Prozesse auch Umweltschutz und Ressourcenschonung an Bedeutung gewonnen. So ist die effiziente Nutzung der Ausgangsmaterialien und der Energie von besonderem Interesse. Aus diesen Gründen gilt für die Zielgrößen katalysierter Prozesse die folgende Rangfolge [2]:

Selektivität > Stabilität > Aktivität

Die in der Industrie eingesetzten Katalysatoren werden allgemein in homogene (Katalysator und Reaktanden befinden sich in einer Phase) und heterogene (Katalysator und Reaktanden befinden sich in verschiedenen Phasen) Katalysatoren unterteilt. Ungefähr 80% aller katalysierten Prozesse benötigen heterogene Katalysatoren, 15% homogene und 5% Biokatalysatoren [11]. Im Jahr 2005 betrug das Marktvolumen für Katalysatoren weltweit 12,9 Mrd. US \$ [10].

Bei heterogen katalysierten Prozessen erfolgt die Reaktion durch Kontakt der Reaktanden mit der aktiven Oberfläche des Katalysators. Aus diesem Grund sollen Feststoffkatalysatoren in der Regel eine möglichst große aktive Oberfläche aufweisen. Die meisten katalytisch aktiven Stoffe werden nicht als Vollkatalysatoren, bei denen der ganze Katalysator aus der katalytisch aktiven Spezies besteht, sondern als Trägerkatalysatoren eingesetzt. Bei Trägerkatalysatoren ist die aktive Spezies auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht. Hierdurch wird die notwendige große Oberfläche für eine katalytische Reaktion geschaffen [2, 8]. Trägermaterialien mit großen spezifischen Oberflächen sind typischerweise Materialien wie Kieselgur, Aluminiumoxid, Silikat, Aktivkohle, Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirkonoxid und technische Keramiken.

Trägerkatalysatoren werden auch aus Kostengründen verwendet, da es sich bei katalytisch aktiven Substanzen häufig um teure Metalle wie z.B. Platin, Palladium oder Gold handelt. Werden diese aktiven Substanzen hochdispersiv auf einen Träger verteilt, machen sie nur einen sehr geringen Bestandteil des gesamten Trägerkatalysators aus. Unter den heterogenen Katalysatoren stellen die Trägerkatalysatoren die größte Gruppe und sind ökonomisch von entsprechender Bedeutung.

Industrielle Trägerkatalysatoren sind geformte Körper unterschiedlicher Geometrien (Stränge, Ringe, Pellets, Extrudate, Granalien oder Kugeln) (vgl. Abb. 1-1). Allgemein zeichnen sich Formkörper gegenüber pulverförmigen Schüttgütern durch eine leichte

Handhabung aus. Wichtige Eigenschaften für die Anwendung als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse ist hierbei ihre Größe und Form sowie eine hohe Druck- und Abriebfestigkeit [2, 10].



Abb. 1-1: Auswahl verschiedener Trägerformen [2]

Für die Herstellung von Formkörperträgermaterialien stehen verschiedene Formgebungstechnologien zu Verfügung [10, 12]. Eine wichtige und weitverbreitete Katalysatorform in diesem Zusammenhang ist die Kugelform. Sie zeichnet sich durch ein optimales Oberflächen- / Volumenverhältnis und hervorragende hydrodynamische Eigenschaften in Schütttschichten aus. Durch fehlende Ecken und Kanten ist die Kugelform darüber hinaus die abriebstabilste Katalysatorform [12].

Neben Form und Größe sind die Eigenschaften des Materials, aus dem der Formkörper besteht, von besonderem Interesse. Hierbei spielen physikalische Aspekte wie z.B. die Textur (BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung) und chemische Aspekte wie Stabilität des Trägers unter Reaktionsbedingungen eine zentrale Rolle.

Das wichtigste und am häufigsten verwendete Material für Trägerkatalysatoren ist Aluminiumoxid (Al_2O_3). Es besitzt eine hohe Redoxstabilität und kann verschiedene Säure-Base-Eigenschaften aufweisen. Al_2O_3 wird als Träger für Metalle oder Oxide verwendet. Weiterhin gibt es verschiedene kristalline Strukturen vom Al_2O_3 [125], von denen das hochporöse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die bedeutsamste für die heterogene Katalyse ist [14]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lässt sich u. a. durch Extrusions- oder Sol-Gel-Verfahren zu Formkörpern verarbeiten.

Als Trägermaterial für Metallträgerkatalysatoren wird Al_2O_3 mit einer Vielzahl von Metallen verwendet. Neben klassischen Metallen der Katalyse wie Platin (Pt), Palladium (Pd) oder Rhodium (Rh) wird in jüngster Zeit auch verstärkt Gold (Au) verwendet [17, 31, 32, 33]. Gold galt lange Zeit als ein ungeeignetes Metall für die Katalyse, da es kleine Moleküle wie Sauerstoff oder Wasserstoff erst bei erhöhten Temperaturen adsorbiert [18, 23]. So fand die Goldchemie nur einen sehr begrenzten Eingang in die Katalyse. Erst

nach den Vorhersagen von Bond in den 70er Jahren über die Verwendung von Au als aktive Spezies [20 - 22] und den Präparationsmethoden von Haruta [19, 35 - 37] wurden Goldträgerkatalysatoren ernsthaft berücksichtigt.

In den letzten 15 Jahren hat sich die Goldkatalyse zu einem der am schnellsten wachsenden Gebiete der Katalysatorforschung entwickelt [38]. Neben klassischen Gasphasenreaktionen wie der CO-Oxidation [24 - 26], der Wasserstoffperoxidsynthese [27, 39, 49] und der Hydrierungen von Kohlenwasserstoffen [28] werden Goldträgerkatalysatoren ebenfalls sehr erfolgreich in Flüssigphasenreaktionen verwendet. So werden Goldträgerkatalysatoren in der Flüssigphasenoxidation von Diolen [40], Aldehyden [41] und Kohlenhydraten [42] eingesetzt. Eine in diesem Zusammenhang bedeutsame Reaktion ist die Oxidation von D-Glucose zu D-Gluconsäure, da hier hohe Selektivitäten mit hohen Aktivitäten erzielt werden [18, 43 - 45]. Bei diesen geträgerten Goldkatalysatoren handelt es sich hauptsächlich um Goldnanopartikel auf pulverförmigem Al_2O_3 . Weiterhin konnte eine hohe Langzeitstabilität für geträgerte Pulvergoldkatalysatoren auf Al_2O_3 nachgewiesen werden [46, 47]. Bisher werden Goldträgerkatalysatoren fast ausschließlich in Pulverform verwendet. Der Einsatz von Formkörperträgerkatalysatoren könnte für bereits bestehende Prozesse, die pulverförmige Trägerkatalysatoren verwenden, von größtem Interesse sein. Hierdurch könnten andere Reaktortypen und Verfahrensweisen etabliert werden.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Herstellung von sphärischen Aluminiumoxidpartikeln mit Durchmesser kleiner 400 μm sowie die Präparation von sphärischen Goldträgerkatalysatoren für die Glucoseoxidation realisiert werden. Die Eigenschaften und Herstellung der Trägermaterialien sowie die Leistungsfähigkeit der Goldkatalysatoren standen hierbei im Fokus dieser Arbeit.

Bisher sind nur Verfahren bekannt, mit denen einheitliche, sphärische Aluminiumoxidpartikel hergestellt werden können, bei denen die minimalen Partikeldurchmesser deutlich über 400 μm liegen. Verfahren, die Aluminiumoxidkörper mit Durchmessern kleiner 400 μm Durchmesser hervorbringen, führen zu keiner einheitlichen Partikelgröße der Aluminiumoxidkörper [94, 154]. Bevorzugte und kostengünstige Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Aluminiumoxidkugeln sind Böhmyhydrosole und Aluminiumoxidsuspensionen. Gängige Verfahren zur Herstellung von sphärischen Trägermaterialien können nur leichtviskose Fluide verarbeiten. Das bislang einzige Verfahren, mit dem sowohl hochviskose als auch leichtviskose Fluide zu Kugeln annähernd identischer Größe im Bereich zwischen von 0,2 mm und mehreren Millimetern verarbeiten können, ist das Strahlschneider-Verfahren [13]. Aus diesem Grund sollte die Kombination des Strahlschneider-Verfahrens mit einem Sol-Gel-Prozess auf Basis von Böhmyhydrosohlen untersucht und für die Herstellung einheitlicher, sphärischer Aluminiumoxidpartikel realisiert werden. Die Verarbeitbarkeit verschiedener Böhmyhydrosole sollte hinsichtlich ihrer Zusammensetzung auf Basis des Viskositätsverhalten der Böhmyhydrosole sowie der Qualität der hergestellten Aluminiumoxidpartikel untersucht werden. Neben der Ermittlung verfahrenstechnischer Parameter sollten möglichst Aluminiumoxidpartikel mit Durchmessern $< 400 \mu\text{m}$ hergestellt werden, da diese Partikel mögliche Diffusionsvorteile in der späteren katalytischen Anwendung erwarten lassen. Die hergestellten Aluminiumoxidpartikel sollten hinsichtlich ihrer Bruchfestigkeit, Abriebstabilität und ihrer Textureigenschaften charakterisiert werden. Ebenso sollten Einflussmöglichkeiten auf diese wichtigen Trägermaterialeigenschaften aufgezeigt und dokumentiert werden.

Neben der Herstellung und Charakterisierung sollten auf Basis der sphärischen Trägermaterialien Goldkatalysatoren präpariert und in der Glucoseoxidation eingesetzt werden. Als Voraussetzung für den praktischen Einsatz in der Glucoseoxidation sollte dabei eine Präparationsmethode für Goldkatalysatoren gefunden werden, die eine Abscheidung von Goldnanopartikeln auf den präparierten sphärischen Formkörpern ermöglicht. Die hergestellten Goldkatalysatoren sollten weiterhin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, wie z.B. mit verschiedenen Glucosekonzentrationen, eingesetzt und getestet werden. Für die Oxidation von Glucose sollten die Oxidationsmittel Sauer-

stoff und Wasserstoffperoxid verwendet und gegebenenfalls deren unterschiedliches Verhalten dokumentiert bzw. interpretiert werden. Da die Kombination von Formkörpern mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu Diffusionsproblemen sowie geringen Katalysatorwirkungsgraden führen kann, sollte der Katalysatorwirkungsgrad der hergestellten Goldkatalysatoren experimentell bestimmt und mit theoretischen Berechnungen auf Basis des Thiele-Moduls verglichen werden. Für die Einschätzung der Langzeitstabilität der Goldkatalysatoren sollte eine kontinuierliche Reaktionsführung realisiert werden, die einen Vergleich unterschiedlicher Goldkatalysatoren ermöglicht. In diesem Teilbereich sollten Goldkatalysatoren mit Durchmessern $< 400\ \mu\text{m}$ mit Goldkatalysatoren auf Basis von kommerziellen und selbsthergestellten Trägermaterialien mit Durchmessern im weitverbreiteten Bereich von ca. 1 mm verglichen werden.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Heterogene Katalyse

Der eigentliche Begriff der Katalyse wurde 1835 von Berzelius eingeführt. Die auch heute noch gültige Definition, dass ein Katalysator ein Stoff ist, der die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne deren Gleichgewicht zu beeinflussen und ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen, lässt sich auf Ostwald (1895) zurückführen.

In der Katalyse wird zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren unterschieden. Beide Katalysatorarten besitzen spezifische Vor- und Nachteile für katalysierte Reaktionen. Vorteile der homogenen Katalyse, wie die bessere Verteilung innerhalb des Reaktionssystems, werden durch eine leichte Abtrennbarkeit heterogener Katalysatoren mittels einfacher Techniken (z.B. Filtration oder Zentrifugation) ausgeglichen. Heterogene Katalysatoren spielen in der Industrie die weitaus größere Rolle. Die wesentlichen Unterschiede zwischen homogener und heterogener Katalyse sind in Tab. 3-1 dargestellt.

Tab. 3-1: Vergleich von homogener und heterogener Katalyse [2]

	Homogene Katalyse	Heterogene Katalyse
Effektivität		
aktive Zentren	alle Metallatome	nur Oberflächenatome
Selektivität	hoch	allgemein niedriger
Diffusionsprobleme	praktisch keine	vorhanden
Reaktionsbedingungen	mild (50 - 200°C)	hart (oft > 250°C)
Anwendungen	begrenzt	vielfältig
Katalysatoreigenschaften		
Struktur / Stöchiometrie	definiert	undefiniert
thermische Stabilität	gering	hoch
Katalysatorabtrennung	schwierig	einfach
Katalysatorrecycling	möglich	einfach
Katalysatorverlust	hoch	niedrig

Heterogen katalysierte Reaktionen sind eine Zusammensetzung aus rein physikalischen und rein chemischen Reaktionsschritten. Damit eine Reaktion stattfinden kann, ist es notwendig, dass die Reaktanden zum Katalysator gelangen. Daher sind neben der eigentlichen chemischen Reaktion Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionspro-

zesse von entscheidender Bedeutung für die Gesamtreaktion [29, 30]. Die einzelnen Teilschritte für eine heterogen katalysierte Reaktion sind beispielhaft in Abb. 3-1 dargestellt:

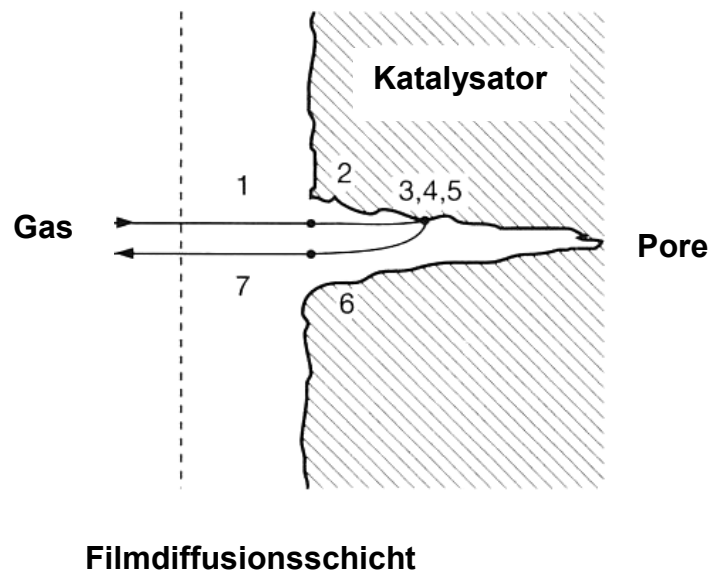


Abb. 3-1: Einzelschritte einer heterogen katalysierten Reaktion

- 1) Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zwischen Fluid und Katalysator (Filmdiffusion)
- 2) Diffusion der Edukte innerhalb der Pore (Porendiffusion)
- 3) Adsorption der Reaktanden am aktiven Zentrum
- 4) Chemische Reaktion
- 5) Desorption der Produkte vom aktiven Zentrum
- 6) Diffusion der Produkte aus der Pore (Porendiffusion)
- 7) Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht zwischen Katalysator und Fluid (Filmdiffusion)

Hier gilt der allgemeine kinetische Grundsatz, dass der langsamste Teilschritt einer Reaktion dessen Gesamtgeschwindigkeit bestimmt [48]. In der heterogenen Katalyse wird zwischen Mikrokinetik und Makrokinetik unterschieden. Dabei wird unter Mikrokinetik eine Reaktionsgeschwindigkeit ohne Diffusionshemmung verstanden, was in Abb. 3-1 den Teilschritten 3 - 5 entspricht. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Film- oder Porendiffusion beeinflusst, wird dies als Makrokinetik bezeichnet. Für die Makrokinetik ist die Beschaffenheit, wie z.B. die Größe oder die Textur, der Trägermaterialien eine maßgebliche Einflussgröße.

3.2 Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse

Die Auswahl eines geeigneten Trägermaterials ist für die Wirksamkeit des Katalysators von entscheidender Bedeutung. Dementsprechend sind die geometrische Form und Größe des Trägers, die Auswahl des Trägermaterials sowie die Anordnung der aktiven Spezies innerhalb des Porengefüges die wichtigsten Einflussfaktoren für einen funktionsstarken Trägerkatalysator.

Die Hauptaufgaben des Trägers sind:

- Bereitstellung einer hohen inneren Oberfläche
- Ausbildung hochdisperser Partikel der aktiven Spezies auf der Trägeroberfläche
- Fixierung der aktiven Spezies auf der Trägeroberfläche
- Stabilisierung der aktiven Spezies

Die Bereitstellung einer hohen inneren Oberfläche ist eine notwendige Voraussetzung für eine große aktive Oberfläche. Allgemein steigt die Aktivität heterogener Katalysatoren mit zunehmender Oberfläche an. Hierbei kann keine lineare Beziehung erwartet werden, da eine starke Beeinflussung der Aktivität durch Struktureffekte des Trägers existiert. Außerdem besteht bei steigender Aktivität eines Katalysators auch die Gefahr von unerwünschten Nebenreaktionen, welche die Selektivität der katalysierten Reaktion herabsetzen würde [2]. Allgemein steigt die innere Oberfläche mit sinkendem Porenradius bei gleichbleibendem Porenvolumen an. Bei sinkenden Porenradien treten verstärkt Diffusionsprobleme auf, die schnell zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der katalytischen Reaktion werden können. Aus diesem Grund ist das Wissen über die Porenstruktur eines Trägerkatalysators bedeutsam.

In Tab. 3-2 sind übliche Werte für innere Oberflächen und mittlere Porenradien häufig eingesetzter Trägermaterialien dargestellt.

Tab. 3-2: Spezifische Oberflächen und mittlere Porenradien von häufig eingesetzten Katalysatorträgermaterialien [1]

Träger	Spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Mittlerer Porenradius [nm]
Alumosilicate	180 – 600	3 - 4
γ-Al ₂ O ₃ / η-Al ₂ O ₃	160 – 250	2 - 4
α-Al ₂ O ₃	5 - 10	6 - 12
Korundkeramiken	0,5 – 1	10 ² - 10 ³
Aktivkohle	600 – 1800	1 - 2

Allgemein gibt es zahlreiche physikalische und chemische Aspekte, die bei der Auswahl eines Trägermaterials berücksichtigt werden müssen. Die jeweiligen Eigenschaften eines Trägermaterials können auf die verschiedenen Funktionen des Katalysators Einfluss nehmen (Tab. 3-3).

Tab. 3-3: Physikalische und chemische Aspekte für die Auswahl von Trägermaterialien [2]

Physikalische Aspekte	Chemische Aspekte
- spezifische Oberfläche (→ Aktivität, Verteilung der aktiven Zentren)	- spezifische Aktivität (→ Adaptierung der Wärmeentwicklung)
- Porosität (→ Stoff- und Wärmetransport)	
- Partikelgröße und -form (→ Porendiffusion, Druckverlust)	- Interaktion mit aktiven Komponenten (→ Selektivität, bifunktionale Katalysatoren)
- mechanische Stabilität (→ Abrieb, Beständigkeit)	
- thermische Stabilität (→ Lebensdauer, Regenerierungsfähigkeit)	- Katalysatordeaktivierung (→ Stabilisierung gegen Sinterprozesse, Vergiftung)
- Schüttdichte (→ aktive Spezies pro Reaktorvolumen)	
- Trennbarkeit (→ Filtrierbarkeit von Pulverkatalysatoren)	- keine Interaktion mit Reaktanden oder Lösemitteln

Neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Trägers müssen Wechselwirkungen zwischen der aktiven Spezies und dem Träger ebenfalls berücksichtigt werden. Da es sich bei aktiven Spezies hauptsächlich um Metalle handelt, kommt der Metall-Träger-Wechselwirkung eine besondere Bedeutung zu. Darunter versteht man verschiedene Phänomene, die durch Adhäsionskräfte, Ladungstransfer bis hin zur Ausbildung chemischer Bindungen verursacht werden können. Hinzu kommen durch Träger bedeckte Metallpartikel oder neue Phasen an den Grenzflächen [50]. Durch Metall-Träger-Wechselwirkungen können z.B. die Mobilität der dispersen Phase eingeschränkt, ihre Sinterung verzögert oder die Chemisorptionsfähigkeit und Wirksamkeit des Katalysators modifiziert bzw. beeinträchtigt werden. Die Unterteilung der Metall-Träger-Wechselwirkungen erfolgt in schwache, mittlere und starke Wechselwirkungen. Selbst chemisch inerte Metalloxide wie Al_2O_3 oder SiO_2 weisen Wechselwirkungen mit Metallen auf [50]. Koordination, Ladung und Oberflächengruppen beeinflussen die möglichen Oberflächenreaktionen und Sorptionsvorgänge des Trägers. Metalloxide wie Al_2O_3 oder SiO_2 besitzen in wässriger Umgebung eine hydratisierte Oberfläche und haben dementsprechend Oberflächenhydroxylgruppen. Diese OH-Gruppen sind ampho-

ter, daher reagieren sie je nach pH-Wert als Brönsted-Säure oder –Base (Abb. 3-2). Die Acidität der Oberflächenhydroxylgruppen wird hierbei durch die Art des Kations bestimmt.

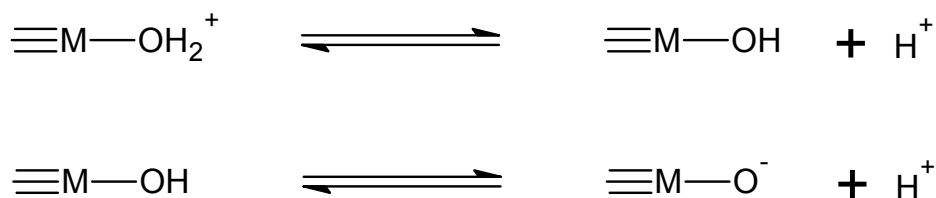


Abb. 3-2: Säure-Base-Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen von Metalloxiden

Durch diese Säure-Base-Reaktion werden auf der Oberfläche partielle Ladungen erzeugt. Bei gleicher Anzahl an positiven und negativen Ladungen ist die Oberfläche nach außen elektrisch neutral. Der pH-Wert, bei dem die elektrische Neutralität auftritt, wird als Ladungsnulppunkt (engl. point of zero charge - pH_{pzc}) oder als isoelektrischer Punkt bezeichnet. Je nach Lage des isoelektrischen Punktes (siehe auch Tab. 3-4) und dem vorherrschenden pH-Wert liegen positiv oder negativ geladene Metalloxidoberflächen vor. Die Adsorption von Kationen oder Anionen kann somit durch den pH-Wert gesteuert [51, 52] und der Ladungsnulppunkt durch Adsorption von geladenen Ionen auf der Oberfläche gezielt beeinflusst werden [53].

Tab. 3-4: Isoelektrische Punkte ausgewählter Metalloxide [1]

Metalloxid	pH_{pzc}^*
MgO	12,5
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,0
CuO	9,5
Fe_2O_3	6,5
TiO_2	4,5 - 6,5
SiO_2	2,0

* gerundete Werte und zum Teil Mittelwerte verschiedener Literaturangaben

3.2.1 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid hat aufgrund seiner vielfältigen Modifikationen und Erscheinungsformen eine besondere Bedeutung in der heterogenen Katalyse. Es wird als Katalysator, Trägermaterial oder als Komponente in Mischkatalysatoren eingesetzt [72]. Reines Al_2O_3

kommt in Form von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) in großen Lagerstätten in den USA, Indien und Kanada vor. Daneben tritt unreines Al_2O_3 in Verbindung mit Eisenoxid und Quarz auf (Schmirgel) [73]. Das technisch bedeutsamste aluminiumhaltige Mineral ist Bauxit. Es wird im Bayer-Verfahren für die Aluminiumgewinnung eingesetzt und besteht aus den Aluminiumaquoxiden Hydragillit ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), Böhmit ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), Diaspor ($\beta\text{-AlO}(\text{OH})$) und verschiedenen Tonmineralien. Aluminiumaquoxide sind wasserhaltige oder Hydroxylgruppen beinhaltende Aluminiumoxide. Darunter fallen alle Hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Oxidhydroxide ($\text{AlO}(\text{OH})$) [15]. Aluminiumoxid in seiner Hydroxidform kann als voluminöses Gel vorliegen. Dieses ermöglicht die Herstellung von Aluminiumoxiden mit hohen inneren Oberflächen und Porositäten [74]. Eine Übersicht verschiedener Aluminiumaquoxide mit ihren jeweiligen Kristallsystemen ist in Tab. 3-5 dargestellt. Der thermische Abbau der verschiedenen Aluminiumaquoxide führt temperaturabhängig zu unterschiedlichen Modifikationen des Al_2O_3 . Das Endprodukt aller Phasenumwandlungen ist in jedem Fall $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund). Korund ist sehr hart, hitzebeständig, wasser-, säure- und basenunlöslich [101].

Tab. 3-5: Verschiedene Aluminiumaquoxide und ihre Kristallsysteme [125]

Mineralogische Bezeichnung	Summenformel	Kristallsystem
Hydragillit / Gibbsit	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	monoklin
Bayerit	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	monoklin
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	triklin
Böhmit	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	orthorhombisch
Diaspor	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	orthorhombisch

Die Struktur und Eigenschaften des gebildeten Aluminiumoxids während der Kalzinierung werden von der Art der Ausgangsaluminiumaquoxide und von den physikalischen Bedingungen bei der Phasenumwandlung bestimmt (Abb. 3-3). Thermodynamisch instabile Aluminiumoxide, die bei Temperaturen unterhalb 1000 °C entstehen, werden als Übergangsaluminiumoxide (Übergangstonerden) bezeichnet. Durch die jeweiligen Phasenumwandlungen innerhalb der Aluminiumoxidverbindungen werden die Porenstruktur und die Porenradienverteilung unterschiedlich ausgebildet. Da beide ausschlaggebende Kriterien für die heterogene Katalyse sind, werden einige Übergangstonerden bevorzugt als Trägermaterial eingesetzt. Weit verbreitet in diesem Zusammenhang ist das volumen- und oberflächenreiche $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nach Abb. 3-3 ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus dem Aluminiumoxidhydroxid Böhmit zugänglich. Andere Aluminiumaquoxide müssen zuerst in Böhmit überführt werden, bevor eine Umwandlung in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erfolgen kann.

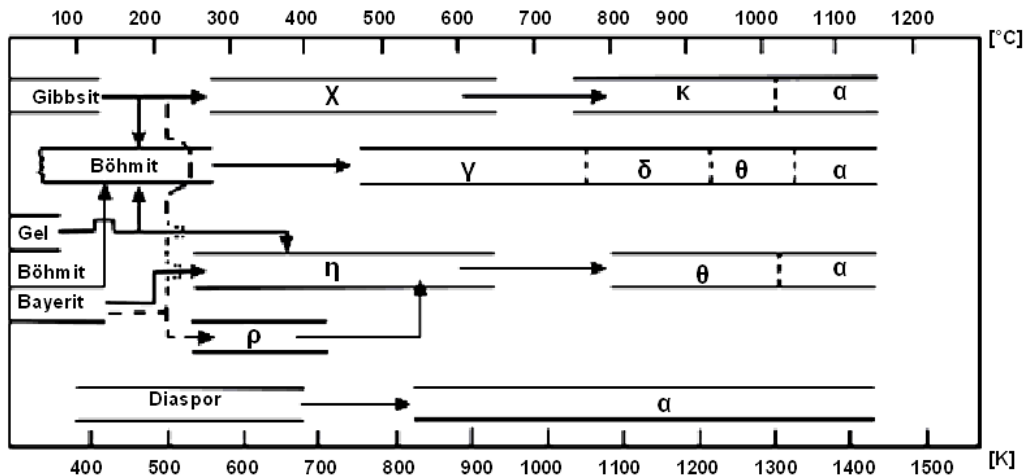


Abb. 3-3: Temperaturabhängige Modifikationen der Aluminiumaquoxide und -oxide [74]

3.2.2 Böhmit

Durch einen einfachen Kalzinierungsschritt lässt sich Böhmit in aktives $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ überführen. Somit sind Stoffe mit hohen Böhmitanteilen wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung von auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ basierenden Trägermaterialien.

Böhmit besitzt eine oktaedrische Schichtgitterstruktur, wobei die einzelnen Schichten durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind (Abb. 3-4). Bei der Kalzinierung von Böhmit geht die oktaedrische Schichtgitterstruktur von Böhmit in eine defekte Spinell-Struktur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ über. Böhmit wird bedingt durch seine oligomerartige $\text{AlO}(\text{OH})$ -Ketten häufig auch als „anorganisches Polymer“ bezeichnet [79].

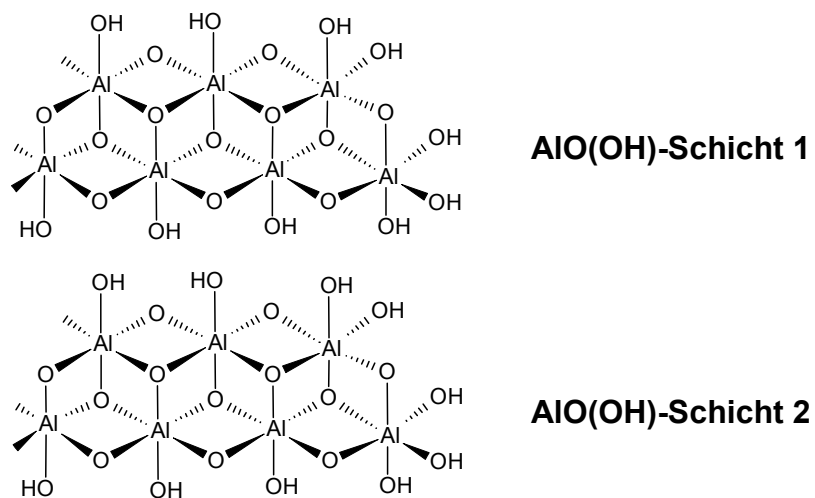


Abb. 3-4: Schichtgitterstruktur von Böhmit [72]

Neben kristallinem Böhmit gibt es noch Pseudoböhmit und mikrokristallines Böhmit. Bei diesen beiden Materialien wurde lange Zeit angenommen, dass sie eine andere Struktur als kristallines Böhmit aufweisen, da sie sich in ihren allgemeinen Eigenschaften von kristallinem Böhmit unterscheiden. Diese Annahme wurde revidiert, indem gezeigt werden konnte, dass sich Pseudoböhmit und mikrokristallines Böhmit durch einen erhöhten Wassergehalt von kristallinem Böhmit unterscheiden [76, 77, 78]. Weitgehend akzeptiert ist, dass das zusätzliche Wasser in den Zwischenräumen der $\text{AlO}(\text{OH})$ -Doppelketten lokalisiert ist (Abb. 3-5) [79]. Für die Herstellung von Böhmit oder böhmithaltigen Materialien stehen verschiedene Verfahren zu Verfügung. Durch gezielte Behandlung (Temperatur, Druck, Feuchtigkeit, Aufheizrate und Partikelgröße) lassen sich andere Aluminiumaquoxide in Böhmit überführen [74, 100].

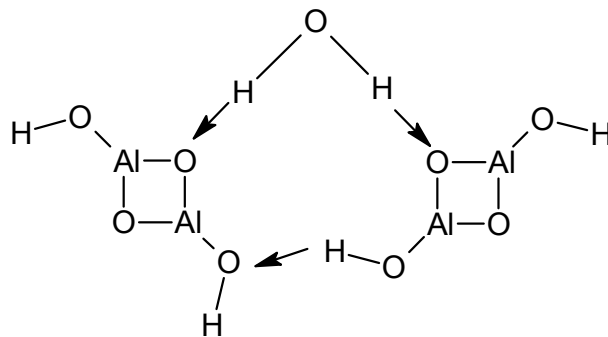


Abb. 3-5: Vereinfachte Struktur von Pseudoböhmit mit zusätzlichem Wassermolekül [79]

Böhmit lässt sich ebenfalls durch Ausfällen aus wässrigen Metallsalzlösungen [80 – 83, 91] oder durch Hydrolysereaktionen von entsprechenden aluminiumorganischen Verbindungen herstellen [34, 92]. Hierbei haben die gewählten Fällungsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, Fällungsreagenz und eingesetztes Aluminiumsalz) einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Böhmites.

Basierend auf der Arbeit von Karl Ziegler in den 50er Jahren wurde der Ziegler-Alfol-Prozess für die Produktion von linearen Fettalkoholen entwickelt [34, 92]. Beim Ziegler-Alfol-Prozess werden aluminiumorganische Verbindungen als Reaktionsintermediate eingesetzt und dabei zu Fettalkoholen und Böhmit mit hoher Reinheit umgesetzt [105]. Mit steigender Nachfrage nach speziellen Aluminiumoxiden für den Katalysatormarkt wurde von CONDEA ein Prozess entwickelt, der die chemischen Grundzüge des Ziegler-Prozesses verwendet, aber zur Böhmiterstellung dient [79].

Böhmiten können ebenfalls durch Mahlvorgänge nach der Herstellung in ihren Eigenschaften verändert werden [84]. Hierbei werden besonders die Hohlraumstruktur und die Einheitlichkeit der Kristallite beeinflusst. Allgemein besitzen die Kristallinität, die Primärkristallitgröße, die Partikelgröße des Pulvers, die innere Oberfläche, die Porenradialverteilung und die Porosität der Böhmiten einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Böhmites und damit auch auf die daraus hergestellten γ -Aluminiumoxide und

Formkörper. Somit können durch eine gezielte Auswahl des Böhmites die Eigenschaften des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ maßgeblich bestimmt werden.

3.2.3 Sol-Gel-Prozess von Böhmit

Eine wichtige Eigenschaft des Böhmites ist die Fähigkeit, kolloidale Systeme auszubilden [79]. Diese kolloidalen Systeme ermöglichen einen Sol-Gel-Prozess, der für die Fertigung von Formkörpern, speziell für sphärische Partikel [87, 88], sehr gut geeignet ist. Allgemein ist unter einem Sol eine Suspension von kolloidalen Partikeln ($\sim 1 - 1000 \text{ nm}$) zu verstehen, die nicht mehr durch die Gravitation präzipitieren und deren Eigenschaften durch die Wechselwirkungen zwischen den Einzelteilchen geprägt sind [85, 86]. Ein signifikanter Vorteil von Sol-Gel-Prozessen ist die Verarbeitung von sehr homogenen Stoffen unter moderaten Bedingungen.

Dieser Sol-Gel-Prozess wird ermöglicht, da Böhmit im Gegensatz zu Aluminiumtrihydroxiden bei Raumtemperatur unter Einwirkung nichtkomplexierender, einwertiger Säuren mit partieller Bildung basischer Aluminiumsalze reagiert [78, 87, 88, 90]. Diese geladenen Polykationen adsorbieren auf der Partikeloberfläche und bewirken eine Oberflächenladung. Hierdurch bildet sich eine diffuse elektrische Doppelschicht aus. Bedingt durch die elektrostatischen Wechselwirkungen und das Überlappen der elektrischen Doppelschichten stoßen sich die Partikel untereinander ab und es entsteht eine Solvathülle [87, 88]. Mit steigender Säuremenge wird die Konzentration der adsorbierten Aluminiumsalze an der Oberfläche erhöht, womit auch die gleichsinnige Ladung zunimmt. Diese chemische Desaggregation großer Böhmitpartikel wird als Peptisierung bezeichnet und kann als Lösen von Böhmitagglomeraten bis zur möglichen Freisetzung der Primärkristallite verstanden werden. Allgemein lassen sich Böhmithydrosolen durch Mischen von Böhmiten mit Säuren herstellen [79, 84, 88, 93 - 98]. Besonders geeignet für die Peptisierung ist Salpetersäure, da Nitrat als anionische Verunreinigungen der Salpetersäure im Hinblick auf die anschließende Kalzinierung und Überführung in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rückstandslos entfernt werden kann [87].

Neben der chemischen Desaggregation der Böhmitpartikel können auch mechanische Scherkräfte zur Verkleinerung der Böhmitpartikel beitragen. In Abb. 3-6 ist der schematische Verlauf einer Böhmitpeptisierung dargestellt. Hierbei ist eine sukzessive Verkleinerung der Böhmitpartikel zu erkennen. Die Menge der verwendeten Säure ist zusätzlich ein wichtiger Faktor für die rheologischen Eigenschaften der Böhmithydrosolen. Bei geringen Säurekonzentrationen werden nicht genug stabilisierende Kationen produziert, wodurch eine geringe Abstoßung der Partikel untereinander erfolgt. Somit herrschen zwischen den Einzelpartikeln anziehende Kräfte, die eine hohe Viskosität zur Folge haben [88].

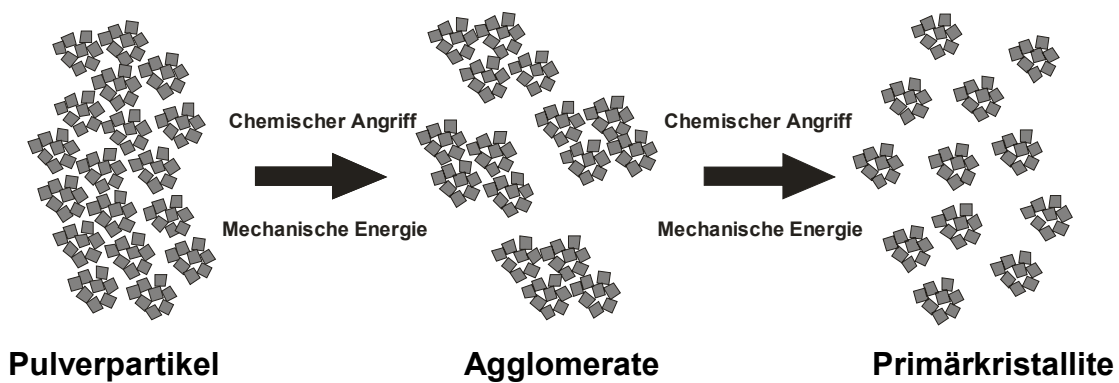


Abb. 3-6: Schematische Böhmitpeptisierung [79]

Mit steigender Säurekonzentration sinkt die Viskosität bis zu einem Minimum, bei dem ein optimales Säure-Böhmit-Verhältnis vorliegt. Dieses optimale Säure-Böhmit-Verhältnis hängt von der Kristallinität und der Oberfläche der Böhmitteilchen ab [87]. Wird die Konzentration der Säure über diesen Punkt hinaus weiter erhöht, steigt auch die Konzentration der adsorbierten basischen Aluminiumsalze. Dieses führt zu einem Abbau der Solvathülle und einer Verdichtung der elektrischen Doppelschicht. Dadurch werden die Teilchenabstände verringert und eine mögliche Koagulation kann sich einstellen. Infolgedessen steigt die Viskosität aufgrund zunehmender Thixotropie des Böhmithydrosols [87]. Die Viskosität wird ebenfalls durch verschiedene Zusätze beeinflusst. So wird z.B. durch die Beimengung von polaren Molekülen wie Harnstoff eine Gelierung unterdrückt bzw. verlangsamt. Hieraus resultiert eine niedrigere Viskosität des entsprechenden Böhmithydrosols [93, 94].

Durch die Peptisierung eines Böhmites kann ebenfalls Einfluss auf dessen Textur genommen werden. Generell werden Mikro-, Meso- und Makroporosität der Aluminiumoxide durch inter- und intrapartikuläre Porositäten der Kristallite bzw. Agglomerate bestimmt. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 3-7 aufgeführt.

Beim Böhmit sind die Porosität, innere Oberfläche und Porenradienverteilung der daraus resultierenden Aluminiumoxide durch die Größe, Morphology und Packung der Oxidhydroxidkristallite bestimmt [74]. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Säure-Böhmit-Verhältnis der Volumenanteil der Poren mit Radien größer als 50 nm infolge der zunehmenden Peptisierung der großen Agglomerate zu kleineren Böhmitpartikeln stetig abnimmt [87]. Durch die jeweiligen Phasenumwandlungen innerhalb der Aluminiumoxidverbindungen werden die Porenstruktur und die Porenradienverteilung unterschiedlich ausgebildet. Da beide ausschlaggebende Kriterien für die heterogene Katalyse sind, werden einige Übergangstonerden bevorzugt als Trägermaterial eingesetzt. Weit verbreitet in diesem Zusammenhang ist das volumen- und oberflächenreiche γ - Al_2O_3 . Nach Abb. 3-3 ist γ - Al_2O_3 aus dem Aluminiumoxidhydroxid Böhmit zugänglich. Andere Aluminiumaquoxide müssen zuerst in Böhmit überführt werden, bevor eine Umwandlung in γ - Al_2O_3 erfolgen kann.

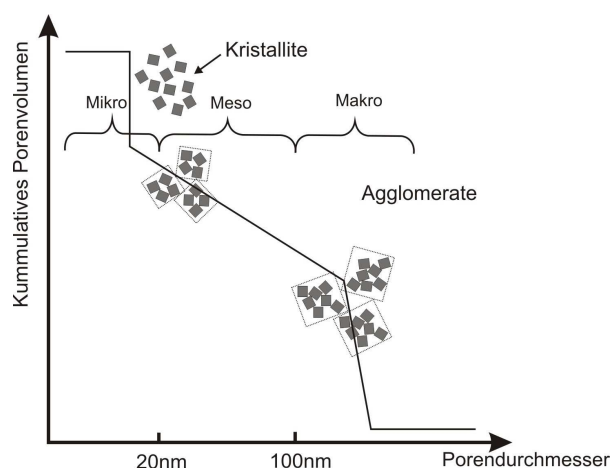


Abb. 3-7: Schematische Darstellung der Porositätsverteilung [74]

Das Verhalten dieser Fluide ist aber unterschiedlich, da sich kristalline Böhmit in Lösung ähnlich einer Suspension verhalten und Pseudoböhmit eher wie ein Sol. Dispersionen aus kristallinem Böhmit neigen dazu, Niederschläge zu bilden und nicht zu gelieren. Es wird angenommen, dass kristallines Böhmit nicht geliert, da die Größe der dispergierten Partikel um ein Vielfaches größer ist als beim Pseudoböhmit [99]. Die Grenzen hierbei sind fließend, sodass sich Voraussagen zu den jeweiligen Eigenschaften nur schwer treffen lassen. Neben den Fließeigenschaften und der möglichen Überführung in ein Sol ist auch die Gelierungseigenschaft des Böhmites ein wichtiges Auswahlkriterium für mögliche Formgebungsprozesse. Allgemein kann eine Gelierung bzw. Koagulation eines Böhmithydrosols zu einem Böhmithydrogel durch eine pH-Wert-Änderung oder durch eine Aufkonzentrierung mittels Wasserentzug erreicht werden. Böhmithydrosole, die mit Hilfe von Salpetersäure peptisiert wurden, können durch Erhöhung des pH-Wertes geliert werden. Mit steigendem pH-Wert werden die sich abstoßenden Oberflächenladungen verändert bzw. neutralisiert. Hierdurch nähern sich die Böhmitpartikel stetig an und koagulieren letztendlich. Weitverbreitet in diesem Zusammenhang ist die Verwendung von wässriger Ammoniaklösung [82- 84, 87, 94]. Ammoniak bietet genau wie Salpetersäure den Vorteil, dass es sich rückstandslos und einfach während der Kalzinierung entfernen lässt. Eine Gelierung mit Hilfe von Natronlauge würde zu Rückständen (Na^+) im Böhmithydrogel und späteren Aluminiumoxid führen. Durch die Einlagerung solcher Fremdionen würde ebenfalls ein schwer vorauszusagender Einfluss auf die Sol-Gel-Umwandlung des Böhmites genommen.

3.3 Herstellung von Formkörperträgermaterialien

Die in den verschiedenen Reaktionen eingesetzten Formkörperkatalysatoren weisen generell hohe Anforderungen an ihre geometrische Form, Größe, Stabilität sowie an die verwendeten Materialien auf.

Allgemein lassen sich bestimmte Größen aus einem Material entweder durch Partikelvergrößerung (Agglomeration) oder durch Partikelverkleinerung herstellen (Abb. 3-8). Hierbei versteht man unter Agglomeration die erwünschte und unerwünschte Zusammenlagerung feindisperser Materialien zu größeren Körpern [12].

Die weitaus variableren Herstellungsmethoden sind Agglomerationstechniken, da hier weniger Limitierungen hinsichtlich Größe und Form auftreten. Allgemein müssen bei der Agglomeration zwischen den einzelnen Partikeln Kräfte wirken, die der entstehenden Form die nötige Festigkeit geben.

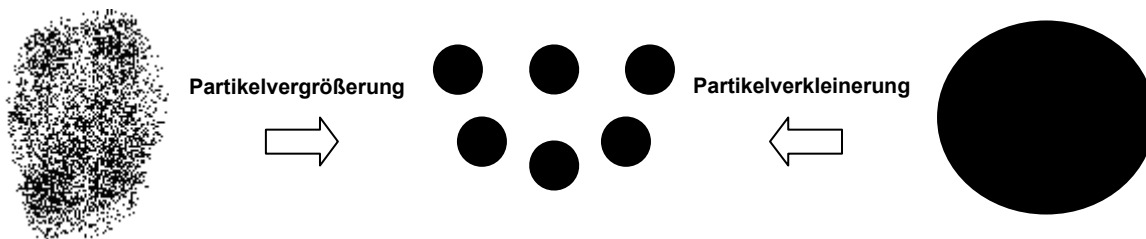


Abb. 3-8: Schema für Partikelvergrößerung (Agglomeration) und Partikelverkleinerung

Dabei kann die Aneinanderlagerung der einzelnen Materialteilchen ohne Ausbildung direkter Bindungen erfolgen. Solche Materialbindungen können z.B. durch van-der-Waals-Kräfte oder durch Ionenbindungen gebildet werden. Weiter kann die Agglomeration auch durch direkte Materialbrücken in Form von kovalenten Bindungen, durch Zusammensintern oder durch die Verwendung von Bindemitteln geschehen. Ein häufig verwendetes Bindemittel ist Wasser, welches durch Kapillarkräfte im Zwischenkornvolumen zu einer Bindung der einzelnen Partikel führt. Eine Auflistung verschiedener Bindungsarten und ihrer Vorkommen ist Tab. 3-6 zu entnehmen.

Tab. 3-6: Bindungsarten bei der Agglomeration [54]

Bindungsart	Vorkommen
Festkörperbrücken	1) Sintern 2) Schmelzhaftung 3) chemische Reaktion 4) erhärtendes Bindemittel 5) Kristallisation beim Trocknen
Adhäsion zwischen Feststoffteilchen	1) van-der-Waals-Kräfte 2) elektrostatische Kräfte 3) magnetische Kräfte
Formschluss	Fasern, eingefaltete Blättchen
Adhäsion – Flüssigkeitsoberfläche	1) Flüssigkeitsbrücken 2) Hohlraum voll mit Flüssigkeit 3) Hohlraum teilweise mit Flüssigkeit gefüllt 4) Teilchen in einem Tropfen

Die Variabilität der Bindungsbildung, die große Anzahl an Materialien und gewünschten Formen sowie Größen der Partikel führt zu sehr speziellen Herstellungsmethoden für geformte Körper. Die unterschiedlichen Verfahren lassen sich allgemein in thermische, mechanische und Tropfverfahren einteilen [10].

Durch die Verwendung verschiedener Bindungstypen und Verfahrensschritte während der Herstellung gibt es zahlreiche Überschneidungen der verschiedenen Verfahren. Eine Übersicht über gängige Formgebungsverfahren ist Abb. 3-9 zu entnehmen.

Der thermischen Behandlung geformter Körper kommt eine große Bedeutung zu, da sie ein Bestandteil vieler Herstellungsverfahren ist und selbst zur Partikelformung verwendet werden kann. Bei der thermischen Behandlung von Festkörpern wird zwischen Trocknen, Kalzinieren, Sintern und Schmelzen unterschieden. Neben dem Trocknen sind Kalzinier- und Sinterprozesse speziell für Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse wichtig. Diese Vorgänge bestimmen maßgeblich die Eigenschaften der Trägermaterialien. Unter Kalzinieren ist eine thermische Behandlung zu verstehen, mit deren Hilfe die im Festkörper verbliebenen Hilfsstoffe zersetzt werden. Durch das Kalzinieren werden darüber hinaus wichtige Oberflächenplätze geschaffen [10]. Ein Richtwert für Kalzinierungsvorgänge ist hierbei $\sim 20\%$ der Schmelztemperatur.

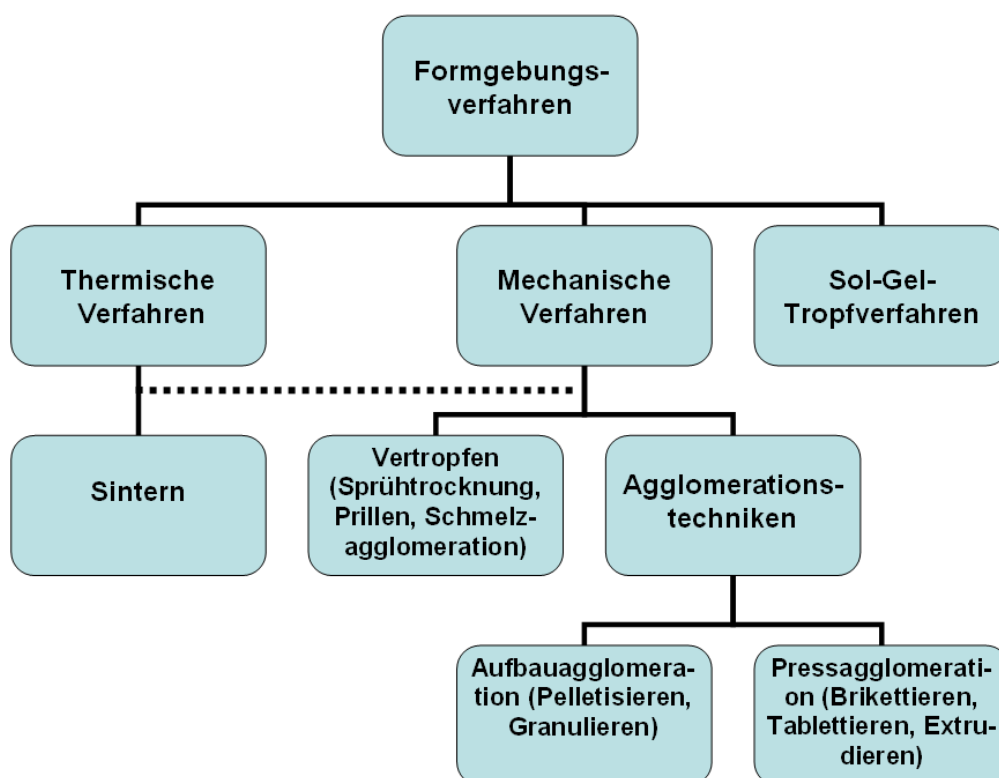


Abb. 3-9: Gängige Formgebungsverfahren [10]

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf ca. 20% - 35% der Schmelztemperatur werden diese aktiven, energiereicheren Oberflächenplätze wieder abgebaut. Gleichzeitig beginnt die Zusammenlagerung der Partikelteilchen. Bei diesen Sintervorgängen

bilden sich Schmelzbrücken zwischen den Teilchen, die zu einer Stabilitätserhöhung des Formkörpers führen [10].

Wichtige Verfahren für die Herstellung von geformten Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse sind klassische Aufbauagglomerationstechniken (Tellerpelletisieren) oder Pressagglomerationstechniken (Tablettieren). Oftmals wird zur Formgebung das Trägermaterial angeteigt. Dieser Teig kann mittels Extrusion kontinuierlich pressagglomert und zu Strängen oder Wabenkörpern verarbeitet werden. Hierbei muss beachtet werden, dass erhebliche Kräfte auf das Material einwirken und diese die Eigenschaften der Formkörper während der Verarbeitung beeinflussen können. Ebenfalls weit verbreitet in der Herstellung von Formkörpern sind Tropfverfahren. Hierbei werden Fluide in Tropfenform durch chemische oder physikalische Mittel wie Temperaturänderung, Feuchtigkeitsentzug oder chemische Reaktionen verfestigt. Die chemischen Reaktionen können Kondensationsreaktionen oder Gelierungsprozesse wie z.B. bei der Sol-Gel-Verfestigung sein. Die bevorzugt erhaltene Formkörpergeometrie bei Tropfverfahren ist die Kugel. Die Kugelform zeichnet sich durch vorteilhafte hydrodynamische Eigenschaften und geringe Abriebtendenzen aus. Dementsprechend ist sie eine bevorzugte geometrische Form für Trägerkatalysatoren.

3.3.1 Herstellung sphärischer Trägermaterialien mit Tropfverfahren

Kugelformkörper können neben verschiedenen Tropfverfahren auch mittels Mahlverfahren, Sprühtrocknungsverfahren, Emulsionsverfahren, Agglomerisationstechniken (z.B. Tellerpelletisieren) oder Extrusion in Kombination mit einem Spheronizer hergestellt werden. Allgemeine Unterschiede liegen in der Qualität der erhaltenen Partikel. Besonders wichtig bei sphärischen Trägermaterialien sind hierbei die Partikelgrößenverteilung und die Rundheit der Körper. Allgemein werden bei Agglomerisations-, Emulsions-, Sprühtrocknungs- und Mahlverfahren Partikel mit einer schlechten Partikelgrößenverteilung in Kombination mit teilweise minderer Rundheit erhalten. Extrusionsverfahren können durch die anschließende Verwendung eines Spheronizers zur Herstellung von sphärischen Partikeln genutzt werden. Der Spheronizer ist ein weiterer, zeitaufwendiger Verfahrensschritt, bei dem zusätzlich durch das Abschleifen der Extrudate ein großer Materialverlust entsteht. Nur die unterschiedlichen Abtropfverfahren bieten in der Regel eine optimale Rundheit in Kombination mit einer guten Partikelgrößenverteilung. In der Industrie gibt es verschiedene Abtropfverfahren, die zur Herstellung von kugelförmigen Trägermaterialien verwendet werden können. Allen ist gemein, dass ein Fluid, welches aus dem Trägermaterial besteht oder es beinhaltet, durch chemische oder physikalische Mittel in einer Flüssigkeitsphase oder Gasphase verfestigt wird. Die Ausbildung

der Kugelform erfolgt bei diesen Technologien durch die Oberflächenspannung des Fluids in der sie umgebenden Phase. Die Anforderung an diese Technologie ist die Produktion im industriellen Maßstab in Verbindung mit engen Partikelgrößenverteilungen und einer optimalen Rundheit der Partikel. Da es sich bei den verwendeten Fluiden häufig um mittel- bis hochviskose Fluide handelt, sollte eine hohe Variabilität hinsichtlich der zu verarbeitenden Fluidviskosität bestehen. Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Partikel sind einfache Abtropfverfahren, Atomizerverfahren und das Strahlschneider-Verfahren [13].

3.3.2 Einfache Abtropf- und Atomizerverfahren

Bei einfachen Abtropfverfahren (Abb. 3-10) wird ein Fluid mittels eines angelegten Druckes durch eine Kanüle gepresst [55]. Am Kanülenende bildet sich ein Tropfen, der abreißt, wenn seine Gewichtskraft die Adhäsion an der Kanülenspitze überschreitet.

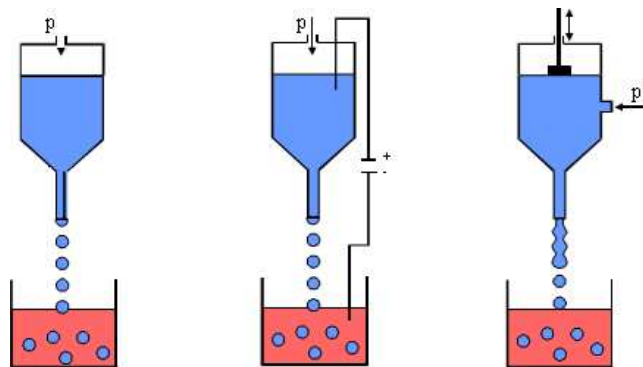


Abb. 3-10: Schema von Abtropfverfahren (links), Elektrostatischem-Verfahren (Mitte) und Vibrationsverfahren (rechts); p = Druck [13]

Beim Abtropfverfahren kann die Partikelgröße durch den Durchmesser der Kanüle eingestellt werden. Basierend auf dem einfachen Abtropfverfahren gibt es unterschiedliche Ausführungen, die ein früheres Ablösen des Tropfens von der Kanüle und dadurch kleinere Partikeldurchmesser ermöglichen. Hierzu zählen unter anderem das Elektrostatische-Verfahren (Abb. 3-10, Mitte) [56] und des Vibrationsverfahren (Abb. 3-10, rechts) [57]. Beim Elektrostatischen-Verfahren wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen Trägermaterialfluid und Auffangbad ein früheres Ablösen des Tropfens erreicht. Mit dieser Technik können aus leichtviskosen Fluiden kleine Partikel ($\varnothing \approx 150 \mu\text{m}$) hergestellt werden. Die Partikelgröße kann durch die Stärke des angelegten elektrischen Feldes verändert werden. Eine weitere Abtropftechnologie ist das Vibrationsverfahren. Hier wird der aus einer Kanüle austretende Strahl durch Aufbringen einer Schwingung zertropft. Durch die im Fluid oder am Düsensystem anliegende

Schwingung wird der Strahl eingeschnürt und in einzelne Tropfen zerteilt. Die Größe der Partikel kann durch die Schwingungsfrequenz verändert werden. Allgemein bieten einfache Abtropfverfahren einen simplen Anlagenaufbau für die Partikelherstellung. Allerdings weisen diese Verfahren einen geringen Durchsatz auf, der nur durch Multidüsensysteme gesteigert werden kann. Problematisch sind auch die Anforderungen an die zu verarbeitenden Fluide, da bei diesen Techniken mittel- bis hochviskose Fluide schwer bzw. gar nicht verarbeitet werden können.

Für die Herstellung sphärischer Partikel mit hohen Durchsätzen können Atomizer-Verfahren verwendet werden (Abb. 3-11). Beim Fluid-annular-Atomizer (Abb. 3-11, links) [58] wird das Fluid durch an der Kapillare mit hoher Geschwindigkeit vorbeiströmende Luft in das Auffangbad versprüht.

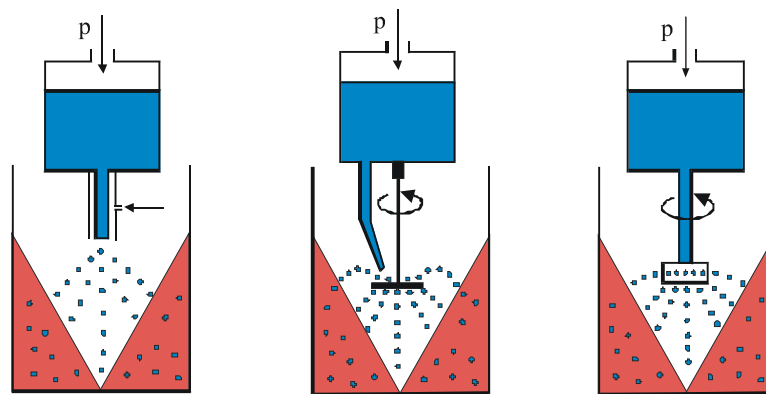


Abb. 3-11: Schema von Fluid-annular- (links), Rotating-disk- (Mitte) und Rotating-nozzle-Atomizer (rechts); p = Druck [13]

Beim Rotating-disk- (Abb. 3-11, Mitte) [59] und dem Rotating-nozzle-Atomizer (Abb. 3-11, rechts) [60] erfolgt das Versprühen der Tropfen über eine rotierende Scheibe bzw. ein rotierendes Düsensystem. Die gebildeten Tropfen überwinden bei diesen beiden Verfahren die Adhäsion durch die Zentrifugalkraft und werden dabei in den Vortex des Auffangbades geschleudert. Die Nachteile dieser Verfahren sind die breiten Partikelgrößenverteilungen sowie die problematische Verarbeitung von mittel- bis hochviskosen Fluiden.

3.3.3 Strahlschneider-Verfahren

Das Strahlschneider-Verfahren [13, 61, 67 - 69] ist das bislang einzige Verfahren, mit dem sowohl hochviskose als auch leichtviskose Fluide bei hohem Durchsatz zu Kugeln annähernd identischer Größe verarbeitet werden können. Das Verfahren wurde z.B. erfolgreich für die Herstellung von reinen wachs- und hydrogelbasierenden Kugeln [66]

eingesetzt. Anwendungen des Strahlschneider-Verfahrens, wie die Verkapselung von Mikroorganismen [62, 63] und Edelmetallkatalysatoren in Hydrogelen (Polyvinylalkohole und Ca-Alginate) [63 - 65] konnten ebenfalls realisiert werden.

Beim Strahlschneider-Verfahren wird ein Fluid als Vollstrahl durch eine Düse gepresst. Anschließend erfolgt eine mechanische Zerteilung des Strahls mit Hilfe eines rotierenden Schneidwerkzeuges mit radial angeordneten Schneiddrähten. Die geschnittenen Zylindersegmente bilden aufgrund der Oberflächenspannung einen kugelförmigen Tropfen aus, der anschließend während der Flugphase oder in einem Auffangbad chemisch oder physikalisch verfestigt werden kann (Abb. 3-12).

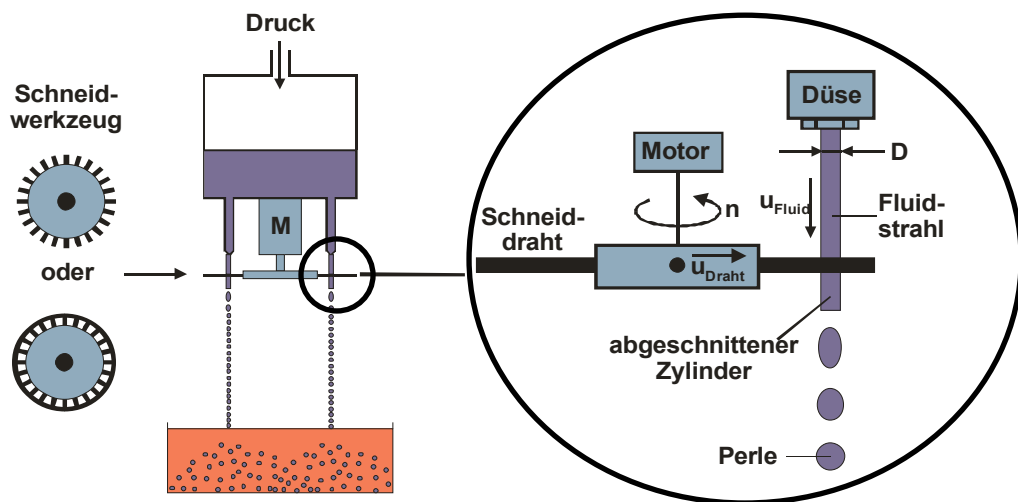


Abb. 3-12: Prinzipskizze des Strahlschneider-Verfahrens [13]

Bei dem klassischen Strahlschneider-Aufbau mit einer vertikalen Flugbahn können vereinzelt Probleme hinsichtlich der Partikelform auftreten. Durch die ohnehin hohen Austrittsgeschwindigkeiten des Vollstrahls aus der Düse von bis zu 30 m s^{-1} [71] und die zusätzliche Beschleunigung der Partikel durch die Erdanziehungskraft kann es zu Deformationen der geschnittenen Partikel während des Eintauchens im Auffangbad kommen. Die Partikel können hierbei entweder gestaucht werden und so eine elliptische Form annehmen oder verlieren gänzlich ihre äußere Gestalt und verformen sich zu diffusen Körpern.

Diese Problematik kann mit einem modifizierten Aufbau kompensiert werden. Hierbei wird die vertikale Flugbahn der Partikel von „oben“ nach „unten“ durch eine ballistische Flugkurve ersetzt (Abb. 3-13) und die geschnittenen Kugeln in erhöhter Position aufgefangen. Bedingt durch die entgegenwirkende Erdanziehungskraft werden die Partikel bis zum Scheitelpunkt der ballistischen Flugbahn verlangsamt. Beim anschließenden Eintauchen in das Auffangbad besitzen sie eine kleinere kinetische Energie und erfahren dadurch eine geringere Deformation als beim klassischen Strahlschneider-Aufbau. Insgesamt lassen sich mit den verschiedenen Varianten des Strahlschneider-

Verfahrens Kugelformkörper mit einem Durchmesser d zwischen $\sim 200 \mu\text{m}$ und mehreren Millimetern herstellen [13].

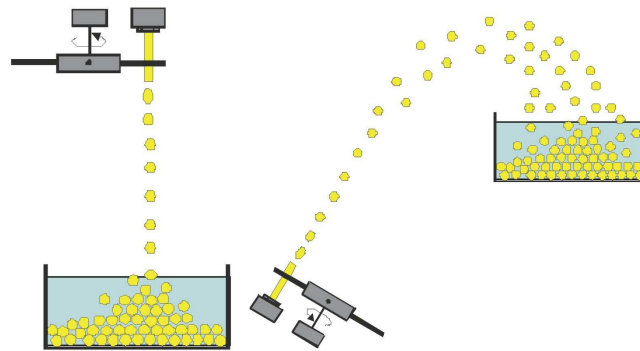


Abb. 3-13: Prinzipskizze des Strahlschneider-Verfahrens (links) und des inversen Strahlschneider-Verfahrens mit ballistischer Flugkurve (rechts)

Die Haupteinflussparameter auf die Größe der Kugeln sind der Düsendurchmesser, der Volumenstrom durch die Düse, die Anzahl der Schneiddrähte und die Rotationsgeschwindigkeit des Schneidwerkzeuges [70]. Die Größe der erhaltenen Partikel kann durch mathematisch geometrische Beziehungen berechnet werden. Hierbei entspricht das Volumen V_K der erhaltenen Kugeln dem Volumen V_Z des aus dem Vollstrahl geschnittenen Zylinders (Gl. 3-1).

$$V_K = V_Z \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Das Volumen des Zylinders ergibt sich aus Gl. 3-2, wobei der doppelte Radius gleich dem Düsendurchmesser D_S ist. Mit h_Z als Höhe des Zylinders ergibt sich damit Gl. 3-2 für das Kugelvolumen.

$$V_K = V_Z = \frac{\pi}{4} D_S^2 h_Z \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Die Höhe h_Z des Zylinders ist gleich der Strecke, die der Fluidstrahl zwischen zwei Schnitten zurücklegt. Somit kann h_Z aus der Fluidgeschwindigkeit u_F , der Schneidwerkzeugdrehzahl n_U und der Anzahl der Drähte z berechnet werden. In der Praxis muss dabei berücksichtigt werden, dass die Schneiddrähte bei jedem Schnitt einen Teil der Flüssigkeit zur Seite ablenken. Im idealen Modell entspricht dieser „Schnittverlust“ einem Zylinder mit der Höhe des Schneiddrahtdurchmessers $d_{\text{Schneiddraht}}$. Somit ergibt sich Gl. 3-3 für die Höhe h_Z des Zylinders.

$$h_Z = \frac{u_F}{n_U \cdot z} - d_{\text{Schneiddraht}} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Für das Volumen der Kugel ergibt sich somit Gl. 3-4.

$$V_K = V_Z = \left(\frac{\pi \cdot D_S^2}{4} \right) \cdot \left(\frac{u_F}{n_U \cdot z} - d_{\text{Schneiddraht}} \right) \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Die Fluidgeschwindigkeit u_F kann bei Kenntnis des Düsendurchmessers D , der Fluid-dichte ρ_F , der Betriebszeit t_{Betrieb} und der Durchsatzmenge $m_{\text{Durchsatz}}$ nach Gl. 3-5 berechnet werden.

$$u_F = \frac{4}{\pi \cdot D_S^2} \cdot \frac{m_{\text{Durchsatz}}}{\rho_F \cdot t_{\text{Betrieb}}} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Wird Gl. 3-5 in Gl. 3-4 eingesetzt, lässt sich das Kugelvolumen mittels einfach zugänglicher Größen nach Gl. 3-6 berechnen.

$$V_K = \frac{m_{\text{Durchsatz}}}{\rho_F \cdot t_{\text{Betrieb}} \cdot n_U \cdot z} - \frac{d_{\text{Schneiddraht}} \cdot \pi \cdot D_S^2}{4} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

3.3.4 Herstellung von sphärischen Aluminiumoxidformkörpern

Für die Herstellung von sphärischen Aluminiumoxidformkörpern werden viele verschiedene Techniken verwendet. Die wichtigsten Verfahren sind Tellerpelletisierung, Extrusion und Ölformungsprozesse [74].

Beim einfachen Tellerpelletisieren wird kontinuierlich Aluminiumoxidpulver und eine Pelletierflüssigkeit auf einen rotierenden Teller dosiert. Bedingt durch die Rotation erfolgt eine kugelförmige Aneinanderlagerung der Aluminiumoxidpartikel. Die Agglomeration erfolgt durch den „Schneeballeffekt“, bei dem feinkörnige Aluminiumoxidpulver auf der feuchten Kugel anhaften oder durch die Koaleszenz kleinerer Agglomerate zu größeren Partikeln wachsen [102]. Vorteile des Tellerpelletisieren, wie die hohen Durchsätze und die niedrigen Kosten, werden durch eine schlechte Partikelgrößenverteilung und eine nicht optimale Rundheit relativiert.

Bei Extrusionsverfahren werden häufig Pseudoböhmit mit Mineralsäuren peptisiert und gegebenenfalls mit einem Plastifizierungsmittel versetzt bevor sie extrudiert werden. Die Nachteile beim Extrudieren sind die unkontrollierten Veränderungen der Porenstruktur des Böhmites, die durch die hohen Pressdrücke hervorgerufen werden [74, 87], und der Materialverlust beim anschließenden Spheronisieren.

Für die Herstellung von sphärischen Aluminiumoxidpartikeln mit hoher Symmetrie und gleicher Größe werden bisher bevorzugt Ölformungsprozesse verwendet. Bei diesen Verfahren werden Böhmithydrosole mit einem Abtropfverfahren in eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit abgetropft. Aufgrund der Oberflächenspannung bildet sich in dieser hydrophoben Phase eine optimale Kugelform aus. Zur Gelierung der Böhmithydrosole können den Solen verschiedene Zusätze wie z. B. Hexamethylentetramin (HMT) beigemischt werden. Diese Zusätze zerfallen bei Temperaturen größer als 90 °C und setzen dabei im Böhmithydrosol Ammoniak frei. Das Ammoniak geliert hierbei das Böhmithydrosol in der sphärischen Geometrie [103]. In einem weiteren Ölformungsprozess wird für die Gelierung des Böhmithydrosols eine hydrophobe ammoniakhaltige Phase verwendet, wodurch der geformte Böhmithydrosoltropfen in der organischen Phase an seiner Oberfläche verfestigt wird. Die vollständige Gelierung erfolgt anschließend in einer reinen Ammoniakphase [104]. Dem Böhmithydrosol können ebenfalls wasserlösliche organische Monomere zugesetzt werden, die in einer beheizten hydrophoben Phase polymerisiert werden und damit das Hydrosol verfestigen (vgl. Abb. 3-14) [95]. Auch hier erfolgt die vollständige Gelierung des Böhmithydrosols in einer reinen Ammoniaklösung. Durch die Ausformung der sphärischen Geometrie weisen diese Partikel allgemein eine hohe Symmetrie und Rundheit auf. Die Größe der sphärischen Partikel ist bei allen Ölformungsprozessen abhängig vom verwendeten Abtropfverfahren.

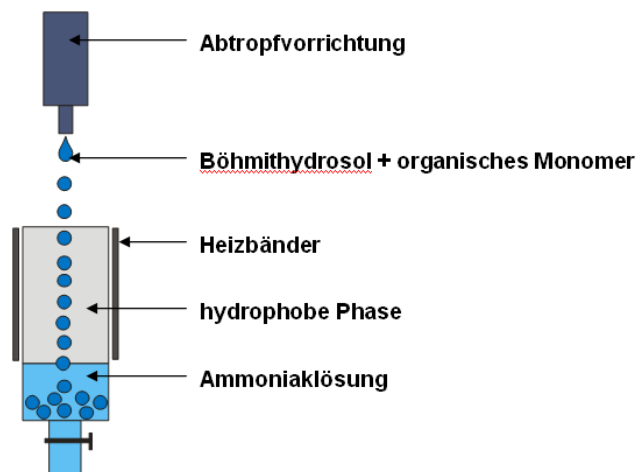


Abb. 3-14: Ölformungsprozess mit beheizter hydrophober Phase für die Polymerisation von organischen Monomeren im Böhmithydrosol [95]

Es muss hierbei berücksichtigt werden, dass die verwendeten Böhmithydrosole eine niedrige Viskosität aufweisen müssen, da klassische Abtropfverfahren keine mittel- bis hochviskosen Medien verarbeiten können (vgl. Kap. 3.3.1). Die herstellbaren Kugelgrößen von Ölformungsprozessen liegen hierbei zwischen 0,8 und 3,2 mm [94], wobei auch untere Grenzen von 0,4 mm beschrieben werden [154].

Aluminiumoxidkugeln mit einem kleineren Durchmesser lassen sich durch Sprühtrocknungs- oder durch die Kombination von Abblas- und Vibrationsverfahren herstellen. Bei den Vibrationsverfahren wird zusätzlich das durch die Schwingung zerteilte Böhmit-Hydrosol durch Abblasen mit Ammoniakgas in der Luft verfestigt, bevor es in wässrigem Ammoniak geliert wird [155]. Auch diese Verfahren sind auf die Verarbeitung niedrig viskoser Fluide beschränkt. Bislang wurde das Strahlschneider-Verfahren in diesem Bereich der Partikelherstellung nicht verwendet, obwohl es mittel- bis hochviskose Fluide problemlos verarbeiten kann.

3.4 Charakterisierung von Trägerkatalysatoren

Die Charakterisierung von Trägerkatalysatoren umfasst verschiedene Bereiche des Katalysators, die relevanten Einfluss auf dessen Aktivität, Selektivität oder Langzeitstabilität haben können. Die Haupteinflussfaktoren sind die katalytisch aktive Phase und das verwendete Trägermaterial [143].

Allgemein umfasst die Charakterisierung Informationen über die chemische Zusammensetzung, chemische Struktur, mechanische Eigenschaften und die katalytische Aktivität des Katalysators [141]. Für Formkörperträgerkatalysatoren im industriellen Maßstab sind zusätzlich Form, Größe, Partikelgrößenverteilung und mögliche Herstellungsverfahren wichtige Kriterien.

3.4.1 Viskosität

Für die Herstellung von Trägerformkörpern werden häufig Fluide, die das Trägermaterial beinhalten oder woraus es hervorgeht, verwendet. Abhängig von der Verarbeitungstechnik zum Trägerformkörper müssen diese Fluide für die praktische Verarbeitung bestimmte Fließeigenschaften aufweisen. Zur Charakterisierung der Fließeigenschaften ist die Viskosität der Flüssigkeiten bestens geeignet und eine einfach zugängliche Messgröße. Im Gegensatz zu Feststoffen erleiden Flüssigkeiten durch äußere Kräfte irreversible Verformungen. Diesen Verformungen wird von Flüssigkeitsseite ein Widerstand entgegengesetzt, der auch als „innere Reibung“ bezeichnet wird. Diese für jeden Stoff spezifische innere Reibung ist die Viskosität oder auch Zähigkeit der Flüssigkeit [144]. Zur Erläuterung der Viskosität kann das in Abb. 3-15 dargestellte Zwei-Platten-Modell herangezogen werden. Hierbei wird Platte 1 mit der Geschwindigkeit v parallel zur Platte 2 verschoben. Die beiden Platten befinden sich im Abstand h zueinander.

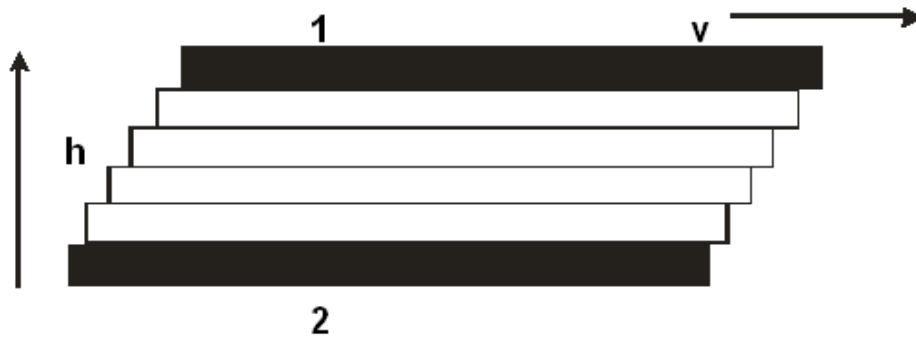


Abb. 3-15: Modellbetrachtung zur Beschreibung der Viskosität

Für die Vorwärtsbewegung der Platte 1 ist eine Kraft F erforderlich, die proportional zur Fläche A , der Geschwindigkeit v und antiproportional zum Abstand h ist. Daraus ergeben sich die folgenden Beziehungen.

$$F \sim A \quad (\text{Gl. 3-7})$$

$$F \sim v \quad (\text{Gl. 3-8})$$

$$F \sim \frac{1}{h} \quad (\text{Gl. 3-9})$$

Aus Gl. 3-7 bis Gl. 3-9 kann die Gl. 3-10 abgeleitet werden. Hierbei ist der auftretende Proportionalitätsfaktor η_v die dynamische Viskosität.

$$F = \eta_v \frac{A \cdot v}{h} \quad (\text{Gl. 3-10})$$

Mit $F/A = \tau_s$ als Schubspannung und dem Differentialquotienten $dv/dh = D$ als Schergefälle lässt sich die dynamische Viskosität als Quotient von Schubspannung zu Schergefälle ausdrücken (Gl. 3-11).

$$\eta_v = \frac{\tau_s}{D} \quad (\text{Gl. 3-11})$$

Werden Schubspannung und Schergefälle messtechnisch ermittelt und gegeneinander aufgetragen, lässt sich die Viskosität aus der Steigung der Kurve berechnen. Für newtonsche Flüssigkeiten steigt die Schubspannung proportional mit dem Schergefälle an. Somit ergibt sich die Fließkurve (D gegen τ_s) und die Viskositätskurve (η_v gegen τ_s) nach Abb. 3-16.

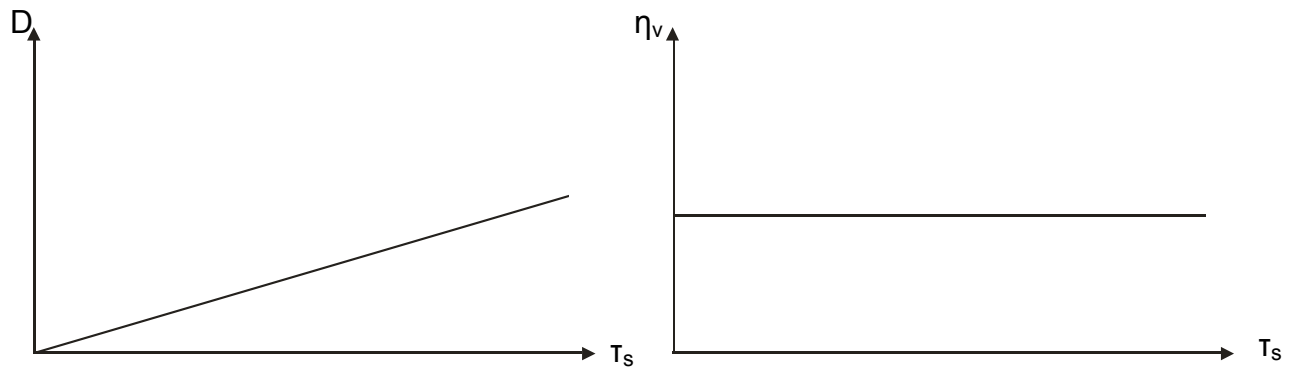


Abb. 3-16: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) für eine newtonsche Flüssigkeit

Neben newtonschen Flüssigkeiten existieren strukturviskose Fluide, die sich durch eine nicht lineare Fließkurve auszeichnen. Bei strukturviskosen Fluiden werden die drei folgenden Typen mit ihren jeweiligen Fließ- und Viskositätskurven (Abb. 3-17) unterschieden [144]:

Pseudoplastisches Fluid: Mit zunehmender Scherung nimmt die Viskosität ab. Dieses Verhalten wird bei kolloidalen Lösungen langkettiger Moleküle beobachtet.

Dilatantes Fluid: Mit zunehmender Scherung steigt die Viskosität an. Dilatante Flüssigkeiten sind häufig hochkonzentrierte Pasten.

Plastische Fluide: Erst oberhalb einer bestimmten Schubspannung fängt das Fluid an zu fließen. Es tritt entweder eine gradlinige Fließkurve auf (Bingham-Flüssigkeit) oder ein dem pseudoplastischen Fluid angenähertes Fließverhalten (Casson-Fluid).

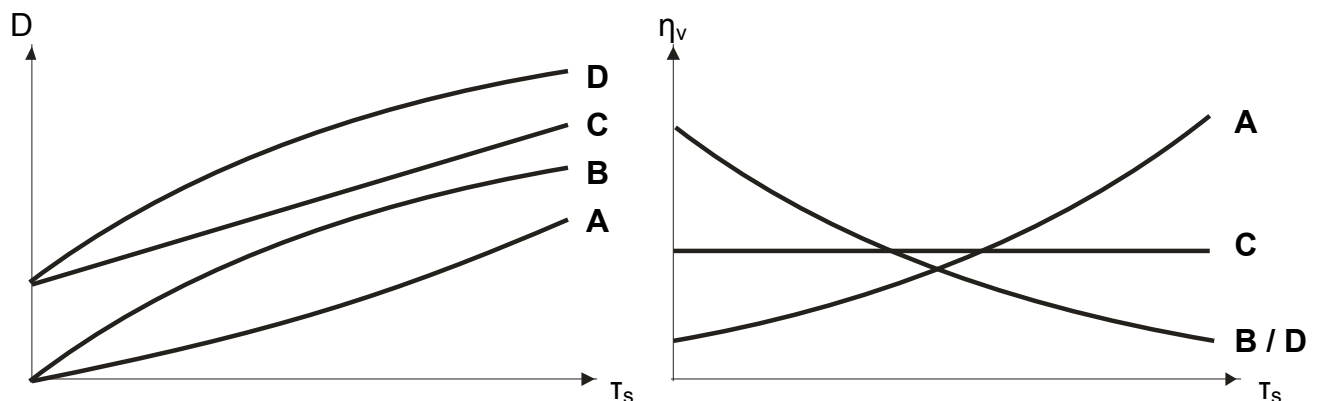


Abb. 3-17: Fließkurven (links) und Viskositätskurven (rechts) für ein dilatantes Fluid (A), pseudoplastisches Fluid (B), Bingham-Fluid (C) und Casson-Fluid (D) [144]

Neben Abhängigkeiten der Viskosität von der Scherbelastung gibt es auch zeitliche Veränderungen der Viskosität bei konstanter Scherbelastung. Hierbei steigt bei rheopen Fluiden die Viskosität mit der Scherdauer an bzw. die Viskosität sinkt mit der Zeit bei thixotropen Fluiden (Abb. 3-18).

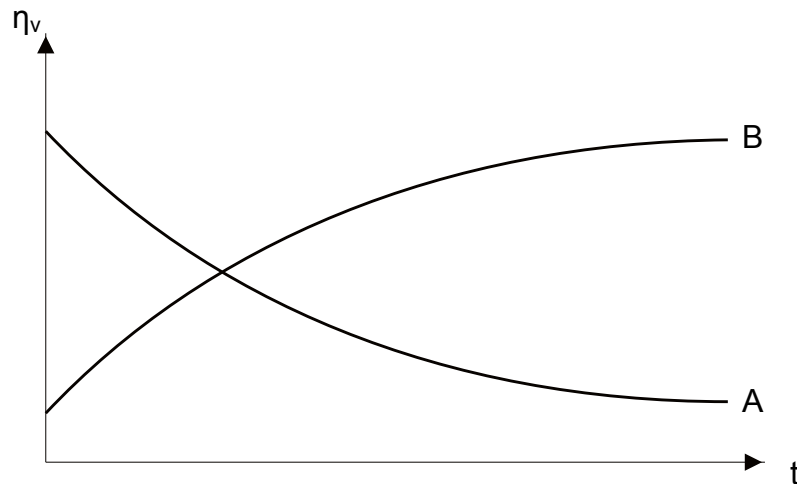


Abb. 3-18: Zeitabhängige Viskositätskurven für ein rheopexes- (B) und eine thixotropes Fluid (A)

3.4.2 Textur

Für industrielle Katalysatoren werden im Allgemeinen poröse Festkörper als Trägermaterialien verwendet. Anhand der Textur können Zusammenhänge zwischen Materialstruktur und Aktivität, Selektivität bzw. Standzeit aufgedeckt werden. Dementsprechend zählt heutzutage die Charakterisierung der Textur (BET-Oberfläche, Porenradienverteilung und Porenvolumen) zur Routineüberwachung bei der Herstellung und Anwendung von industriellen Katalysatoren [8].

Zur Bestimmung der Textur werden Gasadsorptionsmessungen bei niedrigen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Generell wird bei Adsorptionsmessungen zwischen Physi- und Chemisorption unterschieden (Tab. 3-7). Beschränkt sich die Adsorption, wie es bei der Chemisorption der Fall ist, auf die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht auf dem Adsorbens, so gilt oft die Langmuir-Adsorptionsisotherme (vgl. Abb. 3-19). Für kleine Werte von p steigt die Adsorptionsisotherme mit p proportional an und nähert sich asymptotisch der monomolekularen Bedeckung an. Diese Isotherme kann mittels der Langmuir-Gleichung (Gl. 3-12) beschrieben werden.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{K(p/p_0)}{[1 + K(p/p_0)]} \quad (\text{Gl. 3-12})$$

Tab. 3-7: Unterschiede zwischen Physisorption und Chemisorption

	Physisorption	Chemisorption
Ursache	Van-der-Waals-Kräfte	kovalente, elektrostatische Kräfte
Adsorbentien	alle Feststoffe	einige Feststoffe
Adsorbat	alle Gase unterhalb des kritischen Punktes	einige chemisch reaktive Gase
Temperaturbereich	niedrige Temperaturen	generell hohe Temperaturen
Oberflächenbedeckung	Mehrschichten	Monoschichten
Bedeutung	Bestimmung von Oberflächen und Porengröße	Bestimmung der Fläche der aktiven Zentren und Oberflächenkinetiken

Hierbei entspricht p dem Druck, p_0 dem Sättigungsdruck, V_M dem Volumen der Monoschicht und V dem adsorbierten Gasvolumen. Die Langmuir-Gleichung gilt dementsprechend nur für monomolekulare Adsorptionsschichten. Dagegen werden bei der Physisorption häufig Mehrschichtadsorptionen beobachtet, die ab Werten für $p/p_0 = 0,1$ an Bedeutung gewinnen. Bei Mehrschichtadsorptionen nähert sich V zunächst einem Grenzwert an und nimmt mit steigendem p weiter zu. Als erstes gelang es Brunauer, Emmet und Teller eine für die praktische Anwendung geeignete Adsorptionsisotherme daraus abzuleiten.

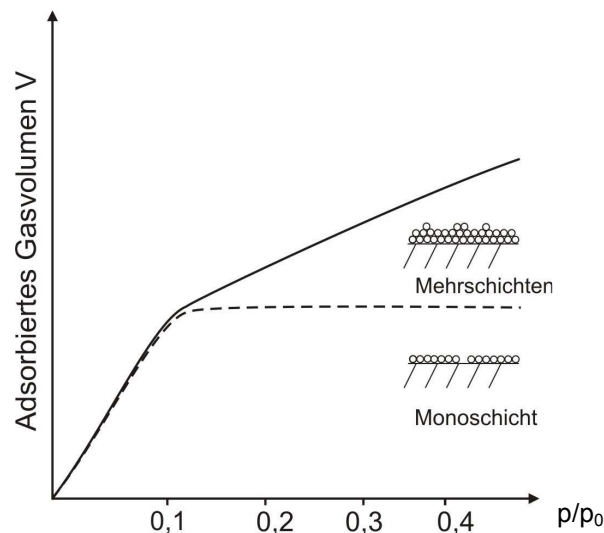


Abb. 3-19: Mehrschicht- (BET-Isotherme) und Monoschichtadsorption (Langmuir-Adsorptionsisotherme) [8]

Mit Hilfe der BET-Gleichung (Gl. 3-13) kann die Oberfläche poröser Stoffe bestimmt werden.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{c \cdot p}{[p_0 - p][1 + (c - 1)p/p_0]} \quad (\text{Gl. 3-13})$$

Hierbei ist c eine Konstante, die die Adsorptionswärme enthält. Wird Gl. 3-13 umgeformt in Gl. 3-14 und $p/(V(p_0 - p))$ gegen p/p_0 aufgetragen, wird eine linearisierte Form von Gl. 3-14 erhalten. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt lässt sich dann V_m und daraus die spezifische Oberfläche bestimmen.

$$\frac{p}{V(p - p_0)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c - 1)}{V_M c} (p/p_0) \quad (\text{Gl. 3-14})$$

Da die BET-Isotherme einen Gültigkeitsbereich zwischen $p = 0,05 - 0,3$ besitzt, muss die Linearisierung ebenfalls in diesem Bereich erfolgen. Bei schlechten Korrelationskoeffizienten kann der Linearisierungsbereich zusätzlich verkleinert werden, um bessere BET-Oberflächenwerte zu bekommen. Ein weiteres Kriterium für die Güte der BET-Messung ist die Konstante c , die für eine erfolgreiche BET-Messung ungefähr zwischen 20 und 350 liegen sollte [145]. Für sehr kleine Werte von c liegen schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens vor bzw. für sehr große Werte von c herrschen starke Wechselwirkungen (Chemisorption).

Die gemessenen Adsorptionsisotherme können in ihrer äußeren Erscheinung stark variieren. Nach IUPAC werden sechs verschiedene Typen unterschieden [146, 147] (Abb. 3-20).

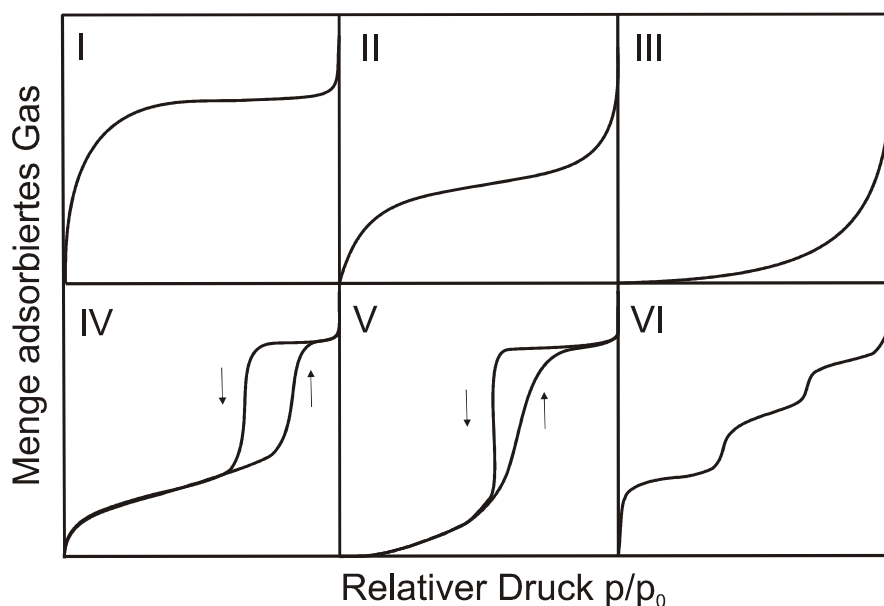


Abb. 3-20: Haupttypen der Gasadsorption nach IUPAC

Hierbei ist Typ I ein Adsorptionsisotherm für eine monomolekulare Adsorbatschicht mit einem Plateau für höhere Druckwerte. Dieser Typ tritt bei mikroporösen Stoffen auf und

wird auch als Langmuir-Isotherme bezeichnet. Typ II beschreibt eine Monoschichtadsorption für kleine Druckwerte mit einer einsetzenden Mehrschichtadsorption mit steigendem Druck. Für p/p_0 gegen 1 setzt eine Kapillarkondensation ein. Dieser Typ wird bei nicht porösen oder makroporösen Substanzen beobachtet. Typ III und V sind sehr seltene Formen und ein Anzeichen für sehr schwache Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen. Typ IV besitzt eine ähnliche Anfangsphase wie Typ II, weist aber eine Hysterese bei der Adsorptions-Desorptions-Messung auf. Solche Hysteresen werden bei der Füllung und Leerung von Mesoporen beobachtet, wie z.B. beim mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Typ VI ist ebenfalls sehr selten und tritt bei schichtweiser Adsorption auf sehr einheitlichen Oberflächen auf [145].

Neben der BET-Oberfläche sind das Porenvolumen und die Porenradienverteilung wichtige Kenngrößen für ein poröses Material. Zur Berechnung des Porenvolumens und der Porenradienverteilung können verschiedene auf der Kelvin-Gleichung (Gl. 3-15) basierende Methoden verwendet werden [2].

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{2\sigma \cos \theta}{r_p} \quad (\text{Gl. 3-15})$$

Bei der Kelvin-Gleichung entspricht V dem molaren Volumen des in der Pore kondensierten Gases, σ der Oberflächenspannung des Adsorbates, θ dem Kontaktwinkel zwischen Adsorbat und Feststoff und r_p dem Radius der zylindrischen Pore. Die gängigste Berechnungsmethode ist die von Barrett, Joyner und Halenda eingeführte BJH-Methode (DIN 66134) [145, 148, 149]. Durch diese kann das Porenvolumen bzw. eine graphische Auftragung des kumulativen Porenvolumens gegen den Porenradius (vgl. Abb. 3-21 links) erhalten werden. Durch Ableitung dieses Graphen nach dem Porenradius gelangt man zu einer Verteilungsfunktion des Porenvolumens bzw. der Porenradien (vgl. Abb. 3-21 rechts).

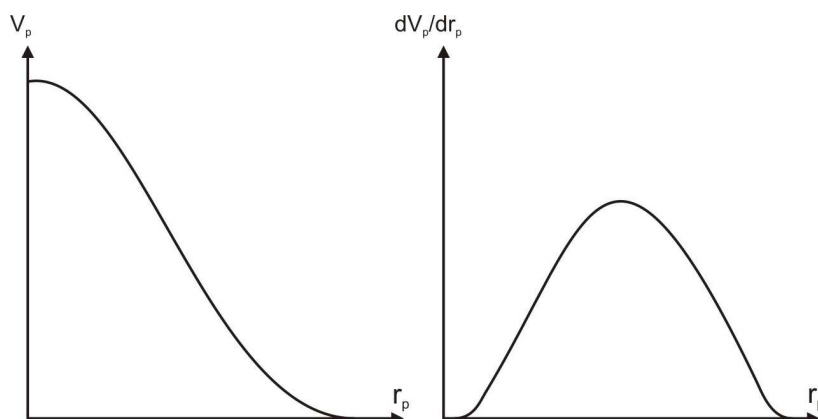


Abb. 3-21: Kumulatives Porenvolumen gegen Porenradius (links) und Verteilungsfunktion des Porenvolumens / Porenradienverteilung (rechts)

3.4.3 Mechanische Eigenschaften von Katalysatorformkörpern

Kommerzielle Katalysatorformkörper besitzen ein weites Spektrum an Formen (u.a. Kugeln, Zylinder, Stränge, Extrudate und Tabletten) und Größen. Ein erfolgreicher Katalysatorformkörper muss neben sehr guten katalytischen (Aktivität und Selektivität) auch hervorragende mechanische Eigenschaften besitzen [150].

Katalysatorformkörper unterliegen mannigfaltigen Stresseinflüssen durch chemische, thermische oder mechanische Beanspruchungen. Ein mechanisches Versagen des Formkörpers führt zur Bildung kleinerer Katalysatorfragmente, die verschiedene Probleme während des Katalysatoreinsatzes nach sich ziehen können. Beispielsweise führt die Bildung feiner Partikel zu hohen Druckverlusten. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass Formkörperkatalysatoren häufiger wegen mechanischen Versagens erneuert werden als wegen des Verlustes ihrer katalytischen Aktivität [150].

Die beiden wichtigsten mechanischen Eigenschaften zur Charakterisierung von Katalysatorformkörpern sind die Bruchfestigkeit und die Abriebstabilität.

3.4.3.1 Bruchfestigkeit von Formkörperkatalysatoren

Unter Bruchfestigkeit ist hierbei die maximale Kraft zu verstehen, die ein Körper aushält ohne zu brechen. Je nach Art der Beanspruchung wird zwischen Druck- und Zugfestigkeit unterschieden.

Zur Bestimmung der Bruchfestigkeit können verschiedene Versuchsaapparaturen verwendet werden [150]. Industriell wird bevorzugt ein mechanischer Test eingesetzt, bei dem ein einzelner Formkörper zwischen zwei Platten gelagert ist, von denen sich eine Platte mit konstanter Geschwindigkeit auf die andere zubewegt (Abb. 3-22). Die Bruchfestigkeit wird als maximale Kraft F aufgezeichnet, bei der der Formkörper zerstört wird oder nachgibt. Dieser Aufbau kann nur auf symmetrische bzw. sphärische Formkörper angewendet werden, da eine irreguläre Form zu einer Verfälschung der Messergebnisse führt [151]. Für ein aussagekräftiges Ergebnis muss der Bruchtest häufig wiederholt werden, da bei keramischen Körpern große Abweichungen innerhalb einer Messreihe auftreten können. Die mechanischen Eigenschaften eines Formkörpers sind eng mit dessen Materialeigenschaften verknüpft. Wichtige Einflussfaktoren sind die Porosität und der Durchmesser der Primärpartikel, aus denen der Formkörper aufgebaut ist [150, 156, 171]. Für Grünkörper aus dem Spritzguss gilt beispielsweise, dass die Festigkeit mit dem Feststoffgehalt und dem sinkenden Primärpartikeldurchmesser steigt [157]. Ebenfalls können Bindungskräfte innerhalb der Körper für deren Stabilität herangezogen

gen werden. Generell gilt, dass die Bruchfestigkeit von Körpern mit steigender Porosität sinkt.

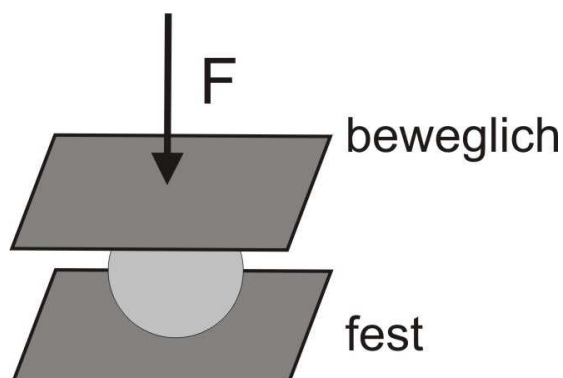


Abb. 3-22: Schematische Darstellung eines Bruchtests mit einer sich konstant bewegenden Platte

3.4.3.2 Abriebfestigkeit von Formkörperkatalysatoren

Die Abriebfestigkeit von Formkörpern entspricht der Widerstandsfähigkeit der Oberfläche gegenüber mechanischer Beanspruchung und wird von verschiedenen Faktoren wie Größe, Form, Oberflächenbeschaffenheit, Porosität und Härte beeinflusst [152].

Als Abriebursache ist die Kollision von sich schnell bewegenden Partikeln untereinander bzw. mit im Reaktorsystem befindlichen Festkörpern anzusehen. Durch den Kontakt wird die kinetische Energie adsorbiert und bei nicht elastischen Körpern in irreversible Verformungsarbeit umgewandelt. Bei anhaltendem Abrieb wird der Partikeldurchmesser verkleinert.

Zur Messung der Abriebfestigkeit stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, bei denen die Formkörper unter konstanten Bedingungen eine bestimmte Zeit beansprucht werden [152]. Das am häufigsten verwendete Messverfahren ist eine rotierende Trommel, in der das Testgut bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit bewegt wird (Abb. 3-23). Der erhaltene Abrieb wird abgesiebt und gravimetrisch bestimmt. Solche Abriebtests eignen sich sehr gut zum qualitativen Vergleich verschiedener Formkörper. Jedoch ist bei den jeweiligen Abriebtests zu beachten, dass die gewonnenen Daten rein empirisch sind und nur für die während des Tests herrschenden Parameter gelten. Eine Übertragung auf reale Reaktorsysteme ist nur schwer möglich.

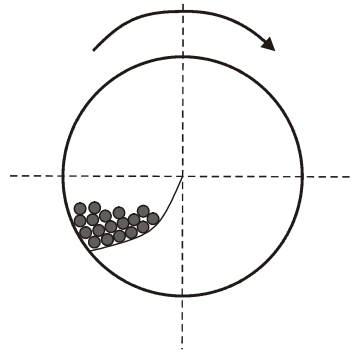


Abb. 3-23: Schematische Darstellung eines Trommelabriebtests [12]

3.4.4 Einheitlichkeit der Partikelgröße

Die Partikelgröße und die äußerliche Gestaltung von Formkörpern sind wichtige Kriterien für die praktische Anwendung als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse. Bedingt durch die jeweiligen Herstellungsverfahren besitzen Formkörperkatalysatoren in der Praxis Unterschiede hinsichtlich verschiedener charakteristischer Größen wie Länge, Radius und Volumen.

Für die Beschreibung von großen Gruppen wird häufig der Mittelwert als einfach zugängliche Größe verwendet. Für eine genauere Betrachtung bietet sich eine graphische Auftragung der Messwerte an. Hierzu wird die Verteilungssummenfunktion $Q_r(x)$ verwendet. Bei der Verteilungssummenfunktion wird jedem Wert von x ein auf die Gesamtmenge normierter Mengenanteil zugeordnet und gegeneinander aufgetragen (vgl. Abb. 3-24 links). Aus $Q_r(x)$ lässt sich durch Ableiten nach der gemessenen Größe x die Verteilungsdichtefunktion $q_r(x)$ (vgl. Abb. 3-24 rechts) erhalten (Gl. 3-16).

$$q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx} \quad (\text{Gl. 3-16})$$

Die Güte einer Partikelgruppe steigt mit der Steilheit der Verteilungssummenkurve bzw. mit abnehmender Breite der Verteilungsdichtekurve.

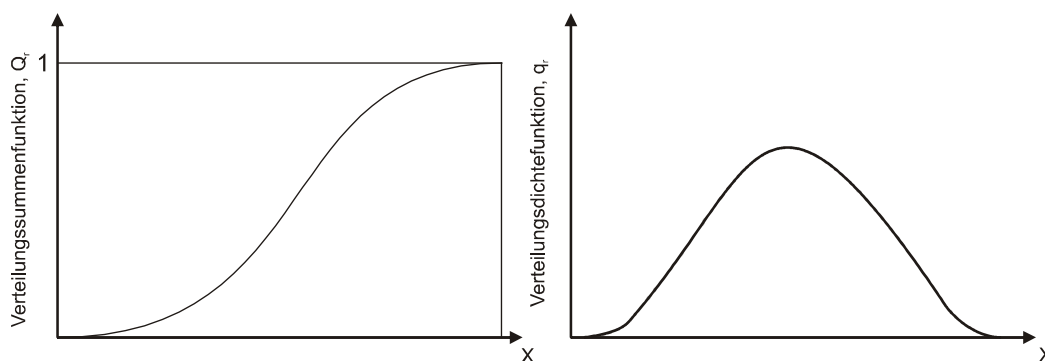


Abb. 3-24: Verteilungssummenfunktion (links) und Verteilungsdichtefunktion (rechts)

3.5 Gold in der heterogenen Katalyse

Gold als typisches Edelmetall ist reaktionsträge und löst sich nur in stark oxidierenden Lösemitteln. Es weist für ein Metall eine hohe Elektronegativität auf und kommt in seinen Verbindungen am häufigsten in den Oxidationsstufen +I und +III vor. Maßgebend für seine hohe Dichte und die teilweise einzigartigen Eigenschaften des Goldes sind unter anderem die Lanthanidenkontraktion und relativistische Effekte [106, 107].

In seiner kompakten Form ist Gold als Metall nicht katalytisch aktiv. Erst feindisperse Partikel im Nanometerbereich bzw. kolloidales Gold weisen eine katalytische Aktivität auf. Anfang des letzten Jahrhunderts war es Ostwald, der als erster die Eigenschaften von Metallpartikeln im Nanometerbereich überwiegend durch die Oberflächenatome bestimmt sah und ihnen vom eigentlichen Metall unterschiedliche Eigenschaften zusprach [110]. Für katalytisch aktive Goldpartikel sollte deren Durchmesser möglichst klein sein und nach Bond unter 4 nm liegen [108]. Die geringen Partikelgrößen haben erheblichen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Goldes. Beispielsweise sinkt der Schmelzpunkt von Gold ($S_{mp} = 1064\text{ °C}$) unterhalb einer Partikelgröße von 10 nm stark ab. So liegt bei einer Partikelgröße von ca. 2 nm der Schmelzpunkt bei nur noch 500 °C [110]. Die wichtigste Veränderung kleiner Goldnanopartikel ist die Fähigkeit, kleine Moleküle unter moderaten Bedingungen zu adsorbieren und somit die Voraussetzung für eine katalysierte Reaktion zu schaffen.

Für die Herstellung von Goldkatalysatoren stehen verschiedene Präparationsmethoden zu Verfügung. Eine der ersten Herstellungsmethoden für Goldnanopartikel auf einem Trägermaterial ist die von Haruta entwickelte Deposition-Precipitation-Methode mit Natronlauge als Fällungsmittel (DP-NaOH-Methode) [117, 118, 121]. Problematisch bei der DP-NaOH-Methode ist die teilweise schlechte Reproduzierbarkeit [119] und die nicht vollständige Abscheidung des eingesetzten Goldes auf der Trägeroberfläche [120], da unter den gewählten Reaktionsbedingungen schwache Wechselwirkungen zwischen den vorliegenden Goldkomplexen und der Trägeroberfläche herrschen. Neben Natronlauge kann auch Harnstoff (Urea) als Fällungsmittel bei der Deposition-Precipitation-Methode (DP-Urea-Methode) eingesetzt werden [122]. Diese Herstellungsmethode konnte ebenfalls erfolgreich für die Herstellung von Goldkatalysatoren verwendet werden [123, 124]. Bei der DP-Urea-Methode wird Tetrachlorogoldsäurelösung zusammen mit dem Trägermaterial in einer wässrigen Harnstofflösung erhitzt. Der Harnstoff zerfällt dabei langsam oberhalb von 70 °C in Kohlendioxid und Ammoniak und erhöht dabei schrittweise den pH-Wert der Reaktionslösung. Durch die homogene Zersetzung des Harnstoffes entsteht ein einheitlicher pH-Wert innerhalb der Reaktionslösung. Die DP-Urea-Methode weist im Gegensatz zur DP-NaOH-Methode eine hohe Reproduzierbarkeit auf und zeigt kaum Goldverluste während der Präparation [18, 120]. Die annähernd vollständige Abscheidung des Goldes bei der DP-Urea-Methode ist auf eine starke Ad-

sorption der Goldkomplexe zu Beginn der Präparationsmethode zurückzuführen. Anfangs ist der Harnstoff kaum zersetzt, und durch die Zugabe der Tetrachlorogoldsäure wird ein niedriger pH-Wert hervorgerufen. Unter diesen Bedingungen liegen hauptsächlich anionische Goldkomplexe vor, die eine starke Adsorption auf positiv geladene Trägeroberflächen zeigen. Al_2O_3 besitzt unter diesen Bedingungen eine positiv geladene Oberfläche und ist somit bestens für eine DP-Methode als Träger für Gold geeignet. In Abb. 3-25 ist der schematische Verlauf für die Herstellung eines pulverförmigen Goldkatalysators auf Al_2O_3 dargestellt.

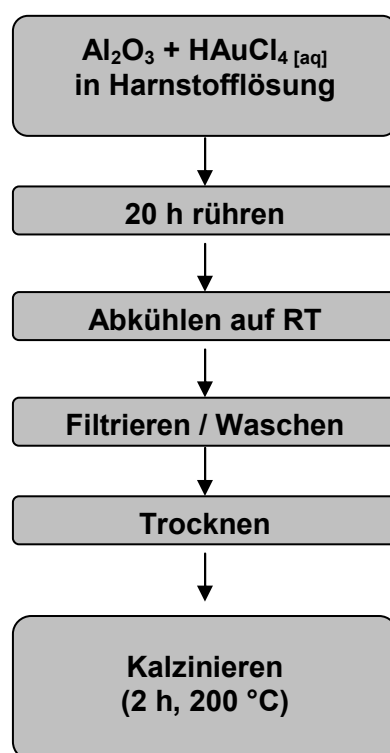


Abb. 3-25: Schematische Darstellung der DP-Urea-Methode für die Herstellung von Goldkatalysatoren mit Al_2O_3 als Trägermaterial [18]

Diese Herstellungsmethode kann ebenfalls auf Aluminiumoxidformkörper angewendet werden, da hier ebenfalls eine starke Wechselwirkung zwischen der Goldkomponente und der Trägermaterialoberfläche besteht. Somit kommt es zu einer starken Adsorption und es bilden sich Schalenkatalysatoren aus, da die Metallkomponente nicht bis ins Innere gelangt. Schalenkatalysatoren bestehen aus einem inerten Kern und einer dünnen, diesen Kern umhüllenden, aktiven Schicht. Da diese aktive Schicht nur eine geringe Dicke besitzt, sind Diffusionswege für die Reaktanden kürzer und die Porendiffusion kann teilweise zurückgedrängt werden. Dies ist ebenfalls wichtig für selektive Oxidationsreaktionen, bei denen eine mögliche Weiterreaktion der Produkte die Selektivität herabsetzen würde.

3.5.1 Industrielle Nutzung von Goldkatalysatoren

Ausgehend von den Vorhersagen von Bond über die Verwendung von Gold als aktive Spezies [20 - 22] und den Präparationsmethoden von Haruta [19, 35 - 37] stieg das Interesse an goldkatalysierten Reaktionen kontinuierlich an. Es konnte für verschiedene Reaktionen gezeigt werden, dass Goldkatalysatoren hochaktive und -selektive Katalysatoren darstellen. Mit dem technologischen Fortschreiten der Goldkatalyse rücken verstärkt kommerziell genutzte Verfahren in den Mittelpunkt der Goldkatalyseforschung. Die Hauptanwendungsgebiete für Goldkatalysatoren und einige ausgewählte Beispiele sind nachfolgend aufgelistet [109]:

- **Umweltverschmutzung und Emissionskontrolle**
 - Luftreinigung [177]
 - Catalytic-Wet-Air-Oxidation (CWAO) [113]
- **Chemische Verarbeitung von Bulk- und Spezialchemikalien**
 - Wasserstoffperoxidsynthese [27, 39, 49]
 - Kohlenhydratoxidation [42]
- **Brennstoffzellenanwendungen**
 - Water-Gas-Shift-Reaktion [114 - 116]
- **Sensortechnologie**
 - Stickoxidmessung [107]

Für die verschiedenen Einsatzgebiete werden unterschiedliche Katalysatoren und Herstellungsverfahren verwendet. Gemein haben die Prozesse die Verwendung von Goldnanopartikeln auf ausgewählten Trägermaterialien.

3.5.2 Glucoseoxidation

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe (NAWAROS) für die Herstellung industrieller Grundchemikalien wird mittel- bzw. langfristig unumgänglich sein, da NAWAROS die einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle darstellen. Zusätzlich bieten sie den Vorteil einer annähernden CO₂-Neutralität, was sie vor dem Hintergrund aktueller Klimadiskussionen als vorteilhafte Rohstoffquelle auszeichnet. Unter NAWAROS werden land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte bezeichnet, die nicht dem Nahrungsmittelsektor zugeführt werden [122]. Unter den NAWAROS machen Kohlenhydrate die größte Gruppe aus. Um zuckerbasierende Grundstoffe in die industrielle Produktion einzuführen, müssen kostengünstige und selektive Prozesse entwickelt werden.

In diesem Zusammenhang ist die Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten wie D-Glucose (Glucose) eine vielversprechende Reaktion. Glucose besitzt weltweit ein Produktionsvolumen von $3 \cdot 10^7 \text{ t a}^{-1}$ und das Hauptoxidaionsprodukt Gluconsäure weist eine jährliche Produktion von $1 \cdot 10^5 \text{ t a}^{-1}$ auf. Berücksichtigt man die Preise von Glucose mit $0,3 \text{ € kg}^{-1}$ und $1,2 \text{ € kg}^{-1}$ [158] für Gluconsäure kann durch die Oxidation eine erhebliche Wertsteigerung erzielt werden. Die Gluconsäure und ihre jeweiligen Salze können in verschiedenen Bereichen der Industrie (Zementindustrie, Lebensmittelindustrie, Pharmaindustrie, Waschmittelindustrie) eingesetzt werden [159, 160]. Die momentane Produktion von Gluconsäure erfolgt fast ausschließlich durch biotechnologische Verfahren [158].

Eine chemische Oxidation von Glucose mit stöchiometrischen Mengen Oxidationsmittel, wie Chrom(VI)-Verbindungen oder Permanganaten, kommt für diese Reaktion nicht in Frage. Diese Oxidationsmittel sind sehr teuer und bilden Oxidationsnebenprodukte (Salze der Oxidationsmittel), die aufwendig entsorgt werden müssten. Werden aber katalytische Verfahren verwendet, können die preiswerten Oxidationsmittel Sauerstoff und Wasserstoffperoxid für die Glucoseoxidation verwendet (Abb. 3-26) und die Reaktion unter milden Bedingungen durchgeführt werden.

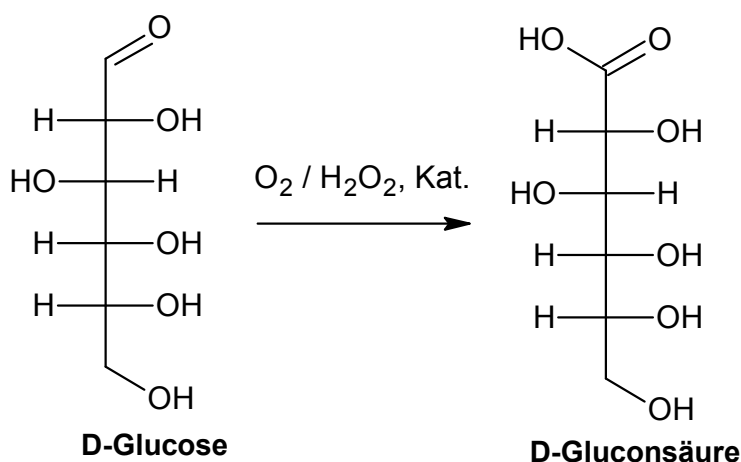


Abb. 3-26: Oxidation von D-Glucose zu D-Gluconsäure

Bei der katalytischen Oxidation des multifunktionalen Glucosemoleküls mit Hilfe von heterogenen Katalysatoren können neben oxidativen Spaltprodukten wie z.B. Oxalsäure, Tatrönsäure oder Weinsäure weitere Oxidationsnebenprodukte als Nebenprodukte erhalten werden (Abb. 3-27). Studien von Heyns ergaben unterschiedliche Reaktivitäten der verschiedenen Hydroxyl- und Aldehydfunktionen im Glucosemolekül. Es konnte gezeigt werden, dass die Aldehydruppe die reaktivste Gruppe im Zuckermolekül ist, gefolgt von primären Alkoholgruppen.

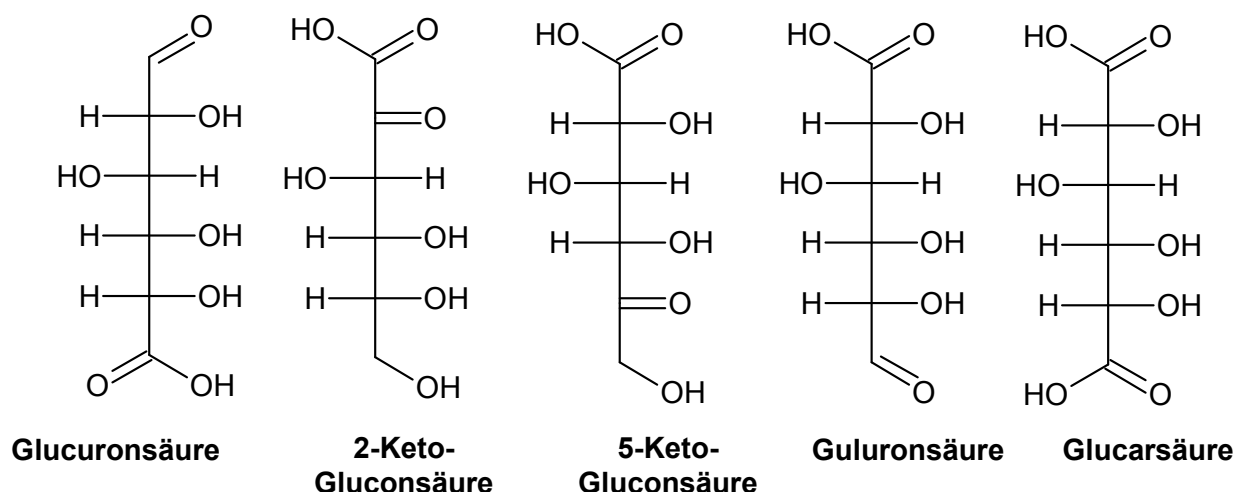
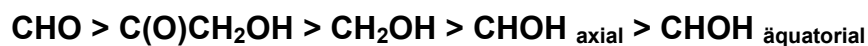


Abb. 3-27: Weitere Oxidationsprodukte der Glucoseoxidation

Liegen die primären Alkoholgruppen in direkter Nachbarschaft zu einer Carbonylfunktion ist ihre Reaktivität erhöht. Anschließend folgen sekundäre Alkoholgruppen, die zusätzlich in axiale und äquatoriale Stellung unterschieden werden. Die axialen Alkoholgruppen sind reaktiver als äquatoriale Alkoholgruppen. Somit ergibt sich nach Heyns folgende Reaktivitätsreihenfolge für funktionelle Gruppen in Kohlenhydratmolekülen [126, 127]:



In wässrigen Lösungen liegt Glucose fast ausschließlich in der geschlossenen Pyranoseform vor. Dementsprechend wird das Glucosemolekül zuerst am C1-Kohlenstoffatom zu Gluconsäure oxidiert. Entsprechend der Reaktivitätsreihenfolge folgt die mögliche Weiteroxidation am C6-Kohlenstoffatom zu Guluronsäure mit anschließender Weiterreaktion am C6-Kohlenstoffatom zur Glucarsäure. Die Oxidationsprodukte 2-Ketogluconsäure und 5-Ketogluconsäure am C2- und C5-Kohlenstoffatom sind ebenfalls möglich. Diese Nebenprodukte können auch bei der katalytischen Oxidation von Glucose mit Trägerkatalysatoren beobachtet werden [129].

Für die Glucoseoxidation können verschiedene Katalysatoren wie Platin- [132, 133], Palladium- [134, 135] oder Goldkatalysatoren [135, 136] verwendet werden. Katalysatoren der Platingruppe weisen neben einer unzureichenden Selektivität eine verminderte Aktivität und Langzeitstabilität auf [123, 127, 130]. Die Selektivität und die Aktivität können zwar durch Dotierung mit einem weiteren Metall wie z.B. Bi gesteigert werden, aber auftretendes Leaching macht diese Bimetallkatalysatoren ungeeignet für die Glucoseoxidation, da die entstehenden Produkte im Lebensmittel- oder pharmazeutischen Bereich Verwendung finden [131].

Ein deutlicher Fortschritt in der katalytischen Oxidation von Kohlenhydraten konnte durch die Verwendung von immobilisierten Gold-Kolloiden auf Aktivkohle erzielt werden [42]. Hierbei wiesen Biella et al. ausgezeichnete Selektivitäten unter milden Bedingungen für die Bildung von Gluconsäure nach. Die Goldkatalysatoren zeigten darüber hinaus eine deutlich höhere Aktivität als die bis dahin verwendeten Platin- oder Palladiumkatalysatoren. Nachteil der geträgerten Goldkolloide war eine ebenfalls geringe Langzeitstabilität der Katalysatoren [42]. Erst die Verwendung von TiO_2 [137, 138] und vor allem Al_2O_3 [120, 139, 140] als Trägermaterial führte zu hochaktiven und –selektiven Katalysatoren mit einer sehr guten Langzeitstabilität. Für geträgerte Goldkatalysatoren auf Al_2O_3 konnte die Langzeitstabilität zusätzlich im kontinuierlichen Betrieb über 110 Tage nachgewiesen werden [46]. Hierfür wurde ein kontinuierlicher Rührreaktor, der mit einem Ultraschallsensor und Absetzbecken zur Rückführung des pulverförmigen Katalysators ausgestattet war, verwendet.

3.6 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

Allgemein beschreibt die Kinetik den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion. Sie gibt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion und den Größen, die sie beeinflussen, wieder. Bei heterogen katalysierten Reaktionen ist es zweckmäßig, zwischen Mikro- und Makrokinetik zu unterscheiden. Unter Mikrokinetik versteht man den funktionalen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsbedingungen wie z.B. der Konzentration der Reaktanden oder der Temperatur ohne Diffusionshemmung. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportprozesse an den Phasengrenzflächen oder in den Phasen beeinflusst, spricht man von Makrokinetik.

3.6.1 Mikrokinetik

Die Mikrokinetik setzt sich aus der Chemisorption der Reaktanden, der chemischen Reaktion und der Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche zusammen (vgl. Kap. 3.1 Abb. 3-1). Da für heterogen katalysierte Reaktionen häufig keine Reaktionsmechanismen bekannt sind, erfolgt die Beschreibung der Kinetik über vereinfachte formalkinetische Zusammenhänge. Hierbei handelt es sich häufig um Potenz- oder hyperbolische Ansätze. Für den Potenzansatz einer bimolekularen Reaktion ergibt sich Gl. 3-17 und für den hyperbolischen Ansatz Gl. 3-18.

$$r = kC_1^{m_1}C_2^{m_2} \quad (\text{Gl. 3-17})$$

$$r = \frac{k c_1^{m_1} c_2^{m_2}}{(1 + k_1 c_1 + k_2 c_2)} \quad (\text{Gl. 3-18})$$

Hierbei entspricht r der Reaktionsgeschwindigkeit, k der Geschwindigkeitskonstanten, m_i der Reaktionsordnung, c_i der Konzentration des Reaktanden i und k_i der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k kann durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Gl. 3-19).

$$k = k_0 e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{Gl. 3-19})$$

Dabei entspricht R der allgemeinen Gaskonstante, k_0 dem präexponentiellen Faktor, T der Temperatur und E_A der Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie kann durch Logarithmieren der Gl. 3-19 und anschließendes Auftragen von $\ln k$ gegen $1/T$ aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet werden.

Nach den IUPAC - Richtlinien ist die Reaktionsgeschwindigkeit die reaktionsbedingte Änderung der auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogenen Stoffmengenänderung mit der Zeit [10]. Es ist zweckmäßiger, die Reaktionsgeschwindigkeit auf eine, das Reaktionssystem charakterisierende Größe zu beziehen. Für heterogen katalysierte Reaktionen dient meist die Masse der Katalysatoren als Bezugsgröße. Somit ergibt sich Gl. 3-20 für die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$r = \frac{1}{v_i m_{\text{Kat.}}} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{Gl. 3-20})$$

Hierbei entspricht v_i dem stöchiometrischen Koeffizient, $m_{\text{Kat.}}$ der Katalysatormasse und dn_i / dt der Änderung der Stoffmenge während der Zeit.

3.6.2 Makrokinetik

Die nach außen messbare effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} ist neben der eigentlichen chemischen Reaktion von der Phasengrenzfläche, der Schüttdichte des Katalysators, der Porenstruktur und der Geschwindigkeit der äußeren (Filmdiffusion) bzw. inneren Transportprozesse (Porendiffusion) abhängig.

Äußere Stofftransportlimitierungen können in ausreichend durchmischten Systemen aufgrund der verringerten Dicke der Filmdiffusionsgrenzschicht vernachlässigt werden (vgl. Kap. 3.1 Abb. 3-1). Die Porendiffusion (innere Stofftransportlimitierung) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt kann nur bei sehr kleinen Katalysatorpartikeln (all-

gemein pulverförmige Katalysatoren) ausgeschlossen werden. Durch die Verkleinerung des Katalysatordurchmessers kommt es zu kürzer werdenden Diffusionswegen, wodurch sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit so lange erhöht, bis sich die Porendiffusion nicht mehr limitierend auswirkt. Mit Hilfe eines Konzentrations-Orts-Verlaufes und der Temperaturabhängigkeit einer heterogenen Reaktion lassen sich Aussagen über das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Transportgeschwindigkeit treffen (Abb. 3-28).

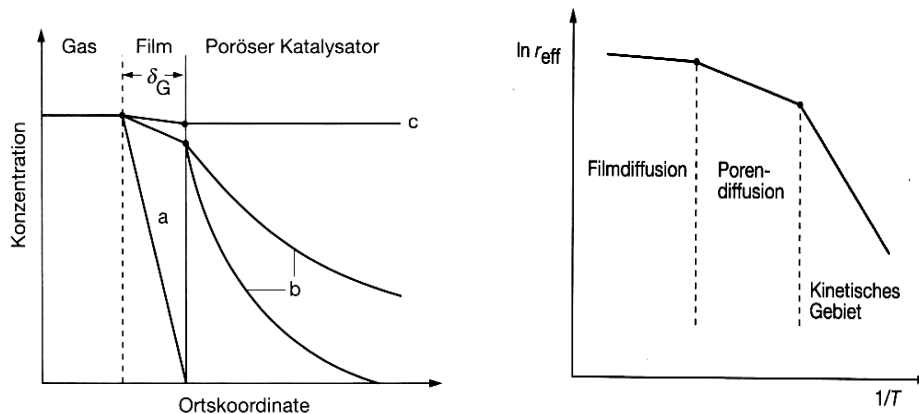


Abb. 3-28: Links: Konzentrations-Orts-Verlauf im Filmdiffusions- (a), Porendiffusions- (b) und kinetischen Gebiet (c). Rechts: Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Hierbei werden unterschieden:

- Filmdiffusionsgebiet: Die Reaktion und die Porendiffusion sind schnell im Vergleich zur Filmdiffusion.
- Porendiffusionsgebiet: Die Reaktion ist schnell im Vergleich zur Porendiffusion, diese aber langsam im Vergleich zur Filmdiffusion.
- Kinetisches Gebiet: Die Reaktion ist langsam im Vergleich zur Film- und Porendiffusion.

Aus Abb. 3-28 ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im kinetischen Gebiet mit der Temperatur stark zunimmt. In vermindertem Ausmaß gilt dieses auch für das Porendiffusionsgebiet. Ist die chemische Reaktion im Vergleich zur Porendiffusion schnell, so kann es im Katalysatorkorn zu Verarmung an Reaktanden kommen. Dieses führt zu einer nach außen messbaren, niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit. Zur quantitativen Beschreibung dieses Phänomens wird der Katalysatornutzungsgrad η verwendet. Der Katalysatornutzungsgrad ist als Quotient aus der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Diffusionshemmung definiert (Gl. 3-21).

$$\eta = \frac{\text{beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Reaktionsgeschwindigkeit ohne Diffusionslimitierung}} \quad (\text{Gl. 3-21})$$

Zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusionslimitierung kommt es, wenn die Porenweite des porösen Stoffes in der Größenordnung der freien Weglänge der Molekularbewegung des diffundierenden Moleküls liegt [10]. Allgemein wird die Diffusion durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben (Gl. 3-22).

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (\text{Gl. 3-22})$$

Hierbei entspricht J_i der Diffusionsstromdichte, D_i dem Diffusionskoeffizienten und dc_i/dz dem Konzentrationsgradienten. Zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten in verdünnten, wässrigen Lösungen kann die empirisch gefundene Beziehung nach Wang und Chang verwendet werden (Gl. 3-23) [10, 75].

$$D_i = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(X \cdot M_L)^{0,5}}{\mu \cdot V_M^{0,6}} \quad (\text{Gl. 3-23})$$

In Gl. 3-23 entspricht T der Temperatur, μ der dynamischen Viskosität, X einem empirischen Assoziationsfaktor (2,6 für Wasser), V_M dem molaren Volumen des diffundierenden Stoffes und M_L der molaren Masse des Lösungsmittels. Bei Kenntnis von D_i kann der effektive Diffusionskoeffizient für die Einzelpore $D_{\text{eff. Pore}}$ nach Gl. 3-24 berechnet werden.

$$\log D_{\text{eff. Pore}} = -2 \cdot \frac{d_s}{d_p} + \log D_i \quad (\text{Gl. 3-24})$$

Dabei entspricht d_s dem Moleküldurchmesser und d_p dem Porendurchmesser. Aus $D_{\text{eff. Pore}}$ kann mit Hilfe der Porosität ε und dem Labyrinthfaktor $1/\tau$ der effektive Diffusionskoeffizient des Trägers $D_{\text{eff. Träger}}$ berechnet werden (Gl. 3-25). Der Labyrinthfaktor berücksichtigt die reale Länge der Pore, die 3 - 7 mal länger ist als die im Modell angenommene Länge. Für reale Katalysatoren kann ein Labyrinthfaktor von 3,5 in Näherung angenommen werden [10]. Die Porosität ergibt sich nach Gl. 3-26 aus dem Quotienten des Porenvolumens V_P und dem Gesamtvolumen des Trägers V_T .

$$D_{\text{eff. Träger}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{\text{eff. Pore}} \quad (\text{Gl. 3-25})$$

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_T} \quad (\text{Gl. 3-26})$$

Mit Hilfe des effektiven Diffusionskoeffizienten des Trägers $D_{\text{eff. Träger}}$, der Substratkonzentration c_0 , der Reaktionsordnung m der Reaktion und der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion kann der Thiele-Modul Φ nach Gl. 3-27 berechnet werden [141]. Der Thiele-Modul Φ ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von Diffusion und Reaktion im heterogenen Katalysator charakterisiert. Mit V_P als Volumen und S_P als Oberfläche der Katalysatorpellets wird aus Gl. 3-27 für eine sphärische Katalysatorgeometrie Gl. 3-28. Dabei entspricht R_P dem Katalysatorradius. Allgemein nimmt der Thiele-Modul größere Werte mit zunehmendem Katalysatorradius und zunehmenden Geschwindigkeitskonstanten an. Der Thiele-Modul kann durch steigende Diffusionskoeffizienten verkleinert werden.

$$\Phi = \frac{V_P}{S_P} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k \cdot c_0^{m-1}}{D_{\text{eff. Träger}}}} \quad (\text{Gl. 3-27})$$

$$\Phi = \frac{R_P}{3} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k \cdot c_0^{m-1}}{D_{\text{eff. Träger}}}} \quad (\text{Gl. 3-28})$$

Für Reaktionen 1. Ordnung wird der Thiele-Modul unabhängig von der Konzentration und ist für eine sphärische Form nur vom effektiven Diffusionskoeffizienten des Trägers, der Geschwindigkeitskonstanten und dem Radius des Katalysators abhängig (Gl. 3-29).

$$\Phi = \frac{R_P}{3} \sqrt{\frac{1+1}{2} \frac{k \cdot c_0^{1-1}}{D_{\text{eff. Träger}}}} = \frac{R_P}{3} \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff. Träger}}}} \quad (\text{Gl. 3-29})$$

Bei einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung ist der Katalysatorwirkungsgrad η nur noch vom Thiele-Modul abhängig und wird mittels Gl. 3-30 beschrieben.

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad (\text{Gl. 3-30})$$

Für bestimmte Größen von Φ ergeben sich hierbei Vereinfachungen für den Katalysatorwirkungsgrad. So ist $\eta \approx 1$ für $\Phi < 0,3$ und $\eta \approx 3/\Phi$ für $\Phi > 3$ [10]. Liegt eine Reaktion 0. Ordnung vor, ist der Thiele-Modul nach Gl. 3-31 definiert.

$$\Phi = \frac{R_P}{3} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{k}{D_{\text{eff. Träger}} \cdot c_0}} \quad (\text{Gl. 3-31})$$

Der Thiele-Modul hängt bei Reaktionen 0. Ordnung zusätzlich von der Substratkonzentration C_0 ab. Eine mathematische Lösung für den Katalysatorwirkungsgrad η und den Thiele-Modul Φ analog Gl. 3-30 ist für eine Reaktion 0. Ordnung nicht möglich. Abb. 3-29 zeigt die schematische Darstellung einer Katalysatorkugel. Hierbei entspricht c der Substratkonzentration an der Stelle R' , c_0 der Bulkonzentration und R_P dem Katalysatorradius. Es ist ersichtlich, dass die Bulkonzentration von der Katalysatoroberfläche zum Katalysatormittelpunkt mit fortschreitender Reaktion abnimmt.

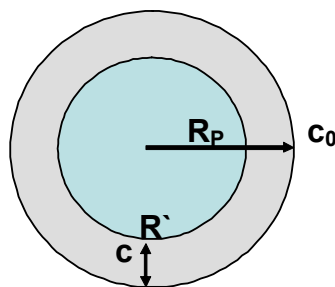


Abb. 3-29: Schematische Darstellung einer Katalysatorkugel

Für Reaktionen 0. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration. Somit ergibt sich ein Katalysatorwirkungsgrad $\eta = 1$, wenn überall im Katalysator eine Substratkonzentration $c \neq 0$ herrscht. Wird hingegen das gesamte Edukt vor dem Erreichen des Katalysatormittelpunktes verbraucht, so ist ab diesem Radius der Wirkungsgrad $\eta = 0$ und der gesamte Wirkungsgrad des Katalysators sinkt unter 1. Das Konzentrationsprofil über dem Katalysatorpellet für eine sphärische Geometrie und eine Reaktion 0. Ordnung kann nach Gl. 3-32 berechnet werden [75].

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\Phi^2}{6} \left(1 - \left(\frac{R'}{R_P} \right)^2 \right) \quad (\text{Gl. 3-32})$$

Für Reaktionen 0. Ordnung in einem Kugelformkatalysator gilt, dass an der Stelle R' die Konzentration $c = 0$ ist, wenn der Thiele-Modul größer $\sqrt{6}$ ist. Dementsprechend ist der Katalysatorwirkungsgrad kleiner 1. Hat der Thiele-Modul Werte kleiner $\sqrt{6}$, so ist die Konzentration bis hin zum Katalysatormittelpunkt ungleich 0 und der Katalysatorwirkungsgrad $\eta = 1$. Mit Hilfe dieser Beziehungen lässt sich der Katalysatorwirkungsgrad einer Reaktion 0. Ordnung für einen kugelförmigen Katalysator in Abhängigkeit des Radius R_P und R' nach Gl. 3-33 beschreiben.

$$\eta = \frac{R_p^3 - (R_p - R')^3}{R_p^3} \quad (\text{Gl. 3-33})$$

Die Stelle R' entspricht hierbei dem Radius, bei dem der Thiele-Modul gleich $\sqrt{6}$ ist. Je größer der Thiele-Modul Φ wird, desto größer ist auch der Wert für R' , an dem $\Phi = 0$ ist. Dementsprechend sinkt der Katalysatorwirkungsgrad mit steigendem Thiele-Modul.

4 Experimentelles

4.1 Herstellung und Charakterisierung der Böhmithydrosole

Alle drei in dieser Arbeit verwendeten Böhmiten wurden von der Sasol Germany GmbH bezogen. Es handelt sich dabei um weiße Pulver verschiedener Schüttdichte, Kornverteilung und Textur. Die Spezifikationen der drei Böhmiten Pural SB (PSB), Disperal (DIS) und Disperal HP 14 (HP 14) sind Tab. 4-1 zu entnehmen. Die BET-Oberfläche und das Porenvolumen der Böhmiten wurden nach einer Kalzinierung von 3 h bei 550 °C bestimmt, da die unbehandelten Böhmiten auch mikroporöse Anteile aufweisen, wodurch eine Auswertung mit der BET- bzw. BJH-Methode mit einem größeren Fehler behaftet ist.

Tab. 4-1: Spezifikationen von Pural SB, Disperal und Disperal HP 14

	Pural SB	Disperal	Disperal HP 14
Al₂O₃-Gehalt [%]	74,8	76,6	80,0
Schüttdichte [g/ml]	0,76	0,51	0,38
Kornverteilung	22,7 % < 25 µm 45,9 % < 45 µm 90,7 % < 90 µm	74,9 % < 25 µm 92,2 % < 45 µm 99,4 % < 90 µm	42,1 % < 25 µm 72,6 % < 45 µm 99,2 % < 90 µm
Kristallitgröße [nm]	5	10	14
BET-Oberfläche [m² g⁻¹]*	232	171	142
Porenvolumen [ml g⁻¹]*	0,5	0,42	1,08

* selbst gemessene Werte der erhaltenen Böhmiten; 3 h kalzinieren bei 550 °C

4.1.1 Herstellung der Böhmithydrosole

Die benötigte Menge Böhmit (Fa. Sasol Germany GmbH) und Harnstoff (Fa. Roth) werden gleichzeitig unter starkem Rühren (mechanischer Rührer) in die entsprechende Menge deionisiertes Wasser ($\kappa \leq 5 \mu\text{s}$) gegeben. Die entstehende weiße Suspension wird 20 min gerührt und anschließend mit der entsprechenden Menge Salpetersäure (65 wt% HNO₃, p.a., Fa. Merck) versetzt. Nach 10 min intensiven Rührens wird das Sol 1 min mit einem Torax-Mixer homogenisiert. Hierbei ist zu beachten, dass keine Luftblasen in das Sol eingetragen werden. Zur Sicherstellung der Homogenität wird das Sol über ein Edelstahlsieb mit einer Maschenweite von 80 µm gegeben. Das fertige Sol

wird zur Verarbeitung mit dem Strahlschneider bzw. mit der einfachen Abtropfvorrichtung in die entsprechenden Druckbehälter gefüllt. Zeitgleich wird ein Teil des Soles für die Viskositätsmessung abgetrennt und vermessen. Die in dieser Arbeit hergestellten Sole haben alle eine Zusammensetzung analog der in Tab. 4-2 angegebenen Massenprozentbereiche.

Tab. 4-2: Massenprozentbereiche der hergestellten Böhmithydrosale

	Massenprozentbereich
Böhmitpulver [wt%]	10 – 45
Harnstoff [wt%]	0 – 5
Salpetersäure [wt%]	0,7 - 1,5

Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die Zusammensetzungen der Sole folgendermaßen abgekürzt:

$$30 \text{ wt\% Pural SB} , 5 \text{ wt\% Harnstoff}, 1,2 \text{ wt\% HNO}_3 = 30(\text{PSB})\text{-}5\text{-}1,2$$

4.1.2 Viskositätsmessung

Zur Bestimmung der Viskosität wurde ein Rotationsviskosimeter (Rotovisco RV 20) sowie die Auswertungssoftware Rotation 3.0 der Firma HAAKE benutzt. Das verwendete System bestand aus einem Messbecher (MV-Messbecher), einem Rotor (MV I), einem Thermostat und einem Computer zur Messwertaufnahme (Abb. 4-1). Die analog Kap. 4.1.1 hergestellten Sole wurden zur Bestimmung der Viskosität möglichst ohne Lufteinschlüsse in den Messbecher gegeben.

Der Messbecher mit dem enthaltenen Sol wurde im Viskosimeter 5 min auf 25 °C temperiert. Anschließend wurde das Messprogramm gestartet. Es besteht aus drei einzelnen Intervallen, die in Abb. 4-2 dargestellt sind. Die eigentliche Messung findet im Messintervall II statt.

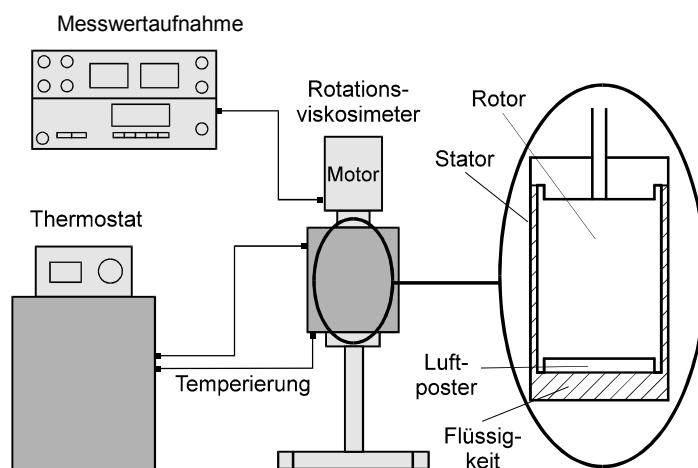


Abb. 4-1: Schematische Darstellung des verwendeten Rotationsviskosimeters

Die Bestimmung der Viskositätswerte erfolgt durch Messung des Drehmomentes, das aufgebracht werden muss, um die Drehzahl des Rotors gegen den Widerstand der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten. Aus diesem Drehmoment wird die Schubspannung τ errechnet. Die Viskosität ergibt sich aus dem Quotienten von Schubspannung und Schergeschwindigkeit analog Gl. 3-11. Die Messgrenze der Viskosität mit den gewählten Geräteparametern liegt bei ~ 1500 mPas. Bei Fluiden mit höheren Viskositäten schaltet sich das Viskosimeter wegen Überlastung ab.

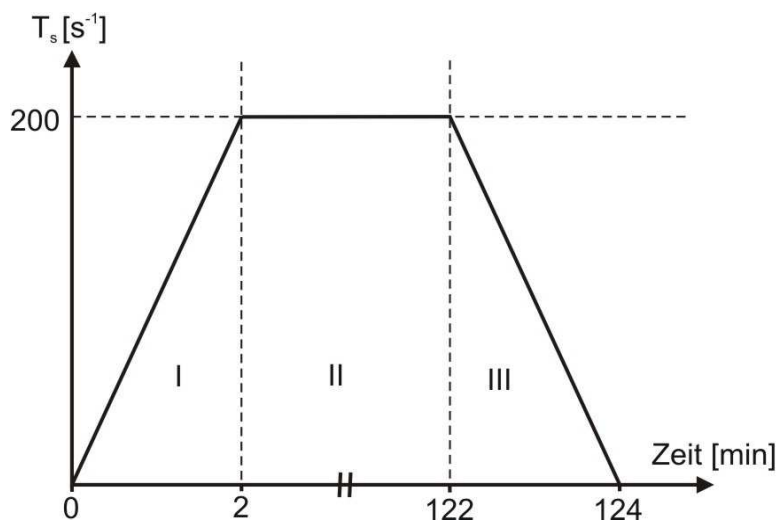


Abb. 4-2: Verwendetes Messprogramm zur Bestimmung der Viskosität

4.2 Herstellung sphärischer Trägermaterialien

Für die Herstellung sphärischer Trägermaterialien wurden das Strahlschneider-Verfahren und ein einfaches Abtropfverfahren verwendet. Alle verarbeiteten Sole wurden nach Kap. 4.1.1 hergestellt.

4.2.1 Herstellung sphärischer Al_2O_3 -Partikel mit einer einfachen Abtropfvorrichtung

Die verwendete einfache Abtropfvorrichtung besteht aus einer ca. 1,6 m langen doppelwandigen Säule, ausgestattet mit einem Auffanggefäß und einem Einfülltrichter (Abb. 4-3). Das Auffanggefäß wird mit einer wässrigen Ammoniaklösung (15 wt% NH_3) gefüllt. Anschließend wird 1-Decanol (> 99 %, zur Synthese, Fa. Roth) in die Säule gegeben. Die doppelwandige Säule wird mit einem Thermostat auf 5 °C temperiert. Danach wird das das Böhmithydrosol enthaltene Druckgefäß, welches am Boden mit einer Kanüle versehen ist ($\varnothing = 0,3 - 0,5 \text{ mm}$), in das Decanol ($\sim 1 \text{ cm}$) eingetaucht. Mit Hilfe eines Druckreglers wird ein konstanter Massenstrom an Böhmithydrosol eingestellt. Die sich an der Spitze der Kanüle gebildeten Tropfen fallen in sphärischer Form durch die mit Decanol gefüllte Säule und gelieren in der wässrigen Ammoniakphase. Die gelierten Böhmithydrosole werden über Nacht im wässrigen Ammoniak gealtert. Die Alterungsphase wird bei Solen aus reinem HP 14 auf 2 Tage verlängert. Danach werden die Böhmipartikel von der Ammoniaklösung abgetrennt und mit deionisiertem Wasser gewaschen.

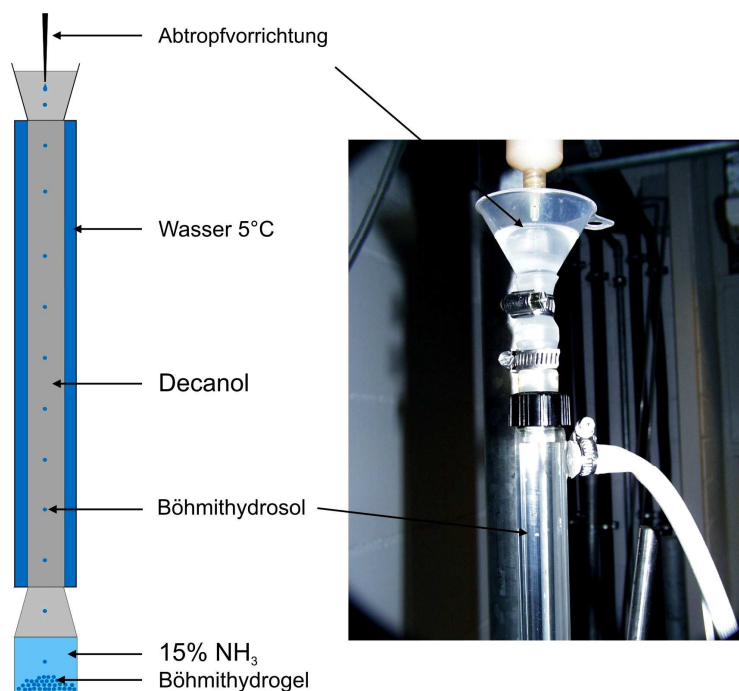


Abb. 4-3: Einfache Abtropfvorrichtung für die Herstellung von sphärischen Al_2O_3 -Partikeln

Nach dem Waschen werden die gelierten Böhmithydrosole bei 60 °C über Nacht getrocknet, wobei sie deutlich an Volumen verlieren und an Stabilität gewinnen. Die erhaltenen Partikel werden bei der gewünschten Temperatur und Dauer im Ofen kalziniert.

(vgl. Tab. 4-3). Aufgrund mangelhafter Partikelgrößenverteilung wurden die kalzinierten Aluminiumoxidpartikel mit Hilfe von Analysesieben fraktioniert.

Tab. 4-3: Kalzinierdauer und -temperatur

	Variationsbereich	Standardwert
Kalzinierdauer [h]	3 – 144	3
Kalziniertemperatur [°C]	550 – 1000	550

4.2.2 Herstellung sphärischer Al_2O_3 -Partikel mit dem Strahlschneider-Verfahren

Zur Herstellung sphärischer Al_2O_3 -Partikel mit dem Strahlschneider-Verfahren wird der in Kap. 3.3.3 beschriebene inverse Strahlschneider-Aufbau verwendet. Die Anlage besteht aus einem Druckbehälter, versehen mit einem Druckregler und einem Kugelhahn. Das im Druckbehälter befindliche Sol wird mit einem mechanischen Rührwerk gerührt. Zur Vermeidung von Verstopfungen wird ein Inlinefilter (Maschenweite = 125 μm) in die Fluidleitung integriert. Mit Hilfe des Druckreglers wird ein Vollstrahl mit der gewünschten Geschwindigkeit aus der am Ende der Fluidleitung befindlichen Düse gedrückt. Die verwendeten Vollstrahldüsen haben einen Durchmesser zwischen 100 μm und 300 μm (vgl. Abb. 4-4).



Abb. 4-4: Verwendete Vollstrahldüsen; $\varnothing = 100 \mu\text{m}$ (links), $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ (Mitte) und $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ (rechts)

In einem Abstand von ca. 1,5 cm über der Vollstrahldüse befindet sich das Schneidwerkzeug, welches den Strahl in die Einzelsegmente teilt. Es werden Schneidwerkzeuge mit 60 bzw. 120 Schneiddrähten mit einem Drahtdurchmesser von 100 μm verwendet (vgl. Abb. 4-5). Das Schneidwerkzeug wird über einen Gleichstrommotor angetrieben, der mit einem Frequenzumwandler geregelt werden kann. Zur Gewährleistung von längeren Betriebszeiten des Schneidprozesses wird das Schneidwerkzeug durch eine Reinigungsdüse permanent mit Wasser gesäubert.

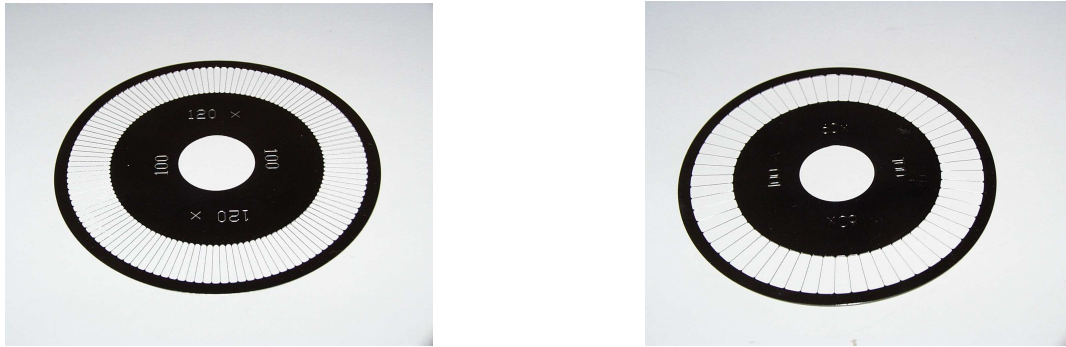


Abb. 4-5: Verwendete Schneidwerkzeuge mit einem Drahtdurchmesser $\varnothing = 100 \mu\text{m}$; links 120 Schneiddrähte und rechts 60 Schneiddrähte

Die Reinigungsdüse befindet sich oberhalb des Schneidwerkzeuges und wird auf die rotierenden Schneiddrähte ausgerichtet (vgl. Abb. 4-6). Zum Auffangen des Schneidverlustes ist das Schneidwerkzeug von einem metallischen Spritzschutz umgeben. Der eigentliche Schneidprozess und damit die Größe der hergestellten Kugeln kann durch die Veränderung des Massendurchflusses, der Rotationsgeschwindigkeit, des Düsendurchmessers oder die Verwendung verschiedener Schneidwerkzeuge gesteuert werden.

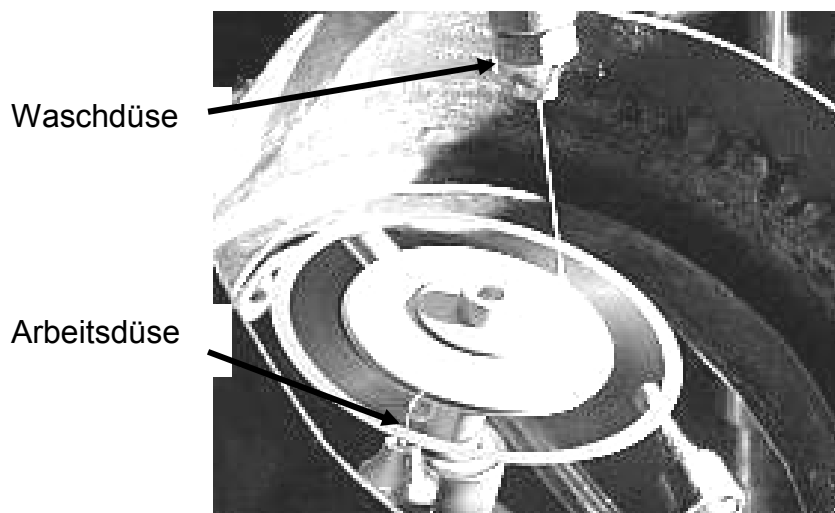


Abb. 4-6: Aufsicht auf das rotierende Schneidwerkzeug mit Fluid- und Reinigungsstrahl

Die geschnittenen Partikel werden analog der Verarbeitung mit der einfachen Abtropfvorrichtung in einer wässrigen Ammoniaklösung (15 wt% NH_3) aufgefangen und dadurch geliert. Durch eine Quellabsaugung direkt über der Apparatur wird die Geruchsbelastigung durch Ammoniak minimiert. Die Partikel werden ebenfalls über Nacht im Ammoniakbad gealtert, danach abgesiebt, gewaschen und bei 60°C über Nacht getrocknet. Die Alterungsphase wird bei Solen aus reinem HP 14 auf 2 Tage verlängert,

da nach einem Tag die Stabilität des Hydrogels für die Weiterverarbeitung noch zu gering ist. Die erhaltenen sphärischen Partikel verlieren dabei deutlich sichtbar an Volumen und gewinnen aber an Stabilität. Die Kalzinierung erfolgt im Ofen bei verschiedenen Temperaturen und Zeitspannen (vgl. Tab. 4-3).

Zur eindeutigen Bezeichnung werden die hergestellten Aluminiumoxidkugeln mit ihrem mittleren Durchmesser und der Zusammensetzung des zur Herstellung verwendeten Soles benannt. Demzufolge werden beispielsweise Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von 250 μm , die aus einem Sol der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 hergestellt wurden, mit 250 μm -30(PSB)-5-1,2 benannt.

4.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung werden die hergestellten Aluminiumoxidkugeln mit einer Stereolupe (STEMI SV8, Fa. Zeiss), die mit einer Farbdigitalkamera (TK 1070 E, Fa. JVC) ausgestattet ist, fotodokumentiert. Mit Hilfe der Software analysis 3.0 wird der Durchmesser der Kugeln bestimmt (vgl. Abb. 4-7). Zur Reduzierung statistischer Fehler sollte die Anzahl an bestimmten Messwerten möglichst groß sein (> ca. 20).

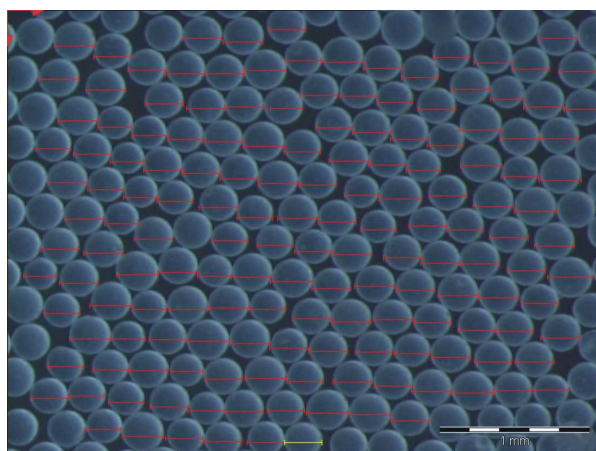


Abb. 4-7: Beispiel einer fotodokumentierten und vermessen Kugelcharge; 252 μm -30(PSB)-5-1,2

Die Verteilungssummen-, Verteilungsdichtefunktion und der Mittelwert können analog Kap. 3.4.4 aus den gewonnenen Messwerten bestimmt werden. Die berechneten Verteilungssummen- und Verteilungsdichtefunktionen sind beispielhaft in Abb. 4-8 dargestellt.

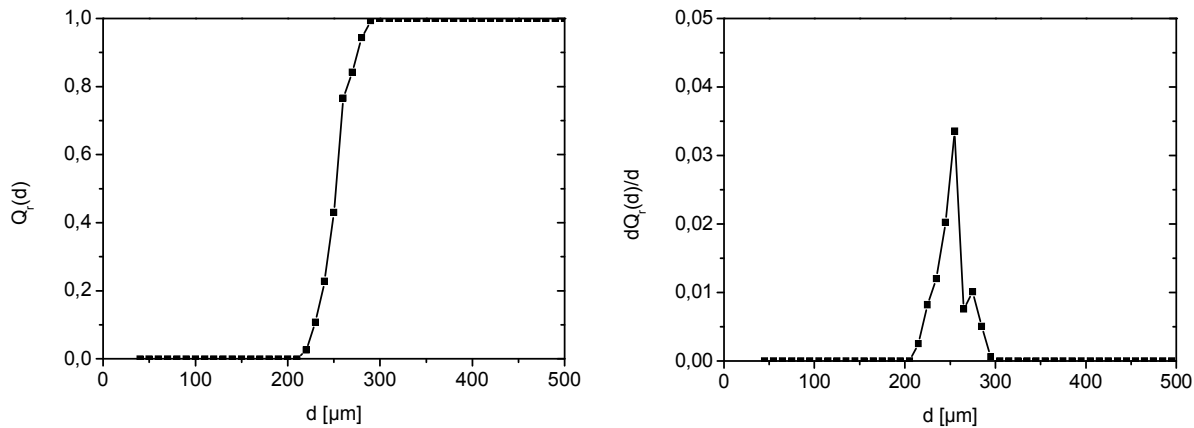


Abb. 4-8: Berechnete Verteilungssummen- und Verteilungsdichtefunktion der in Abb. 4-7 gezeigten Kugelcharge

4.4 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

4.4.1 Bruchfestigkeit

Zur Bestimmung der mechanischen Stabilität wird die maximale Bruchfestigkeit der hergestellten Kugeln gemessen. Hierzu wird eine selbst konstruierte Prüfvorrichtung (Abb. 4-9) verwendet. Die untere Grenze des Kugeldurchmessers, der mit dieser Apparatur vermessen werden kann, liegt bei ~0,6 mm. Zur statistischen Absicherung werden für die jeweiligen Messungen 20 Kugeln einer Charge eingesetzt.

Für die praktische Messung wird eine einzelne Kugel auf die Auflagefläche oberhalb der Kraftmessdose gelegt. Anschließend wird der Druckstempel mit Hilfe einer Gewindestange und eines Elektromotors mit einer konstanten Geschwindigkeit nach unten bewegt. Der Widerstand, den die Kugel dem Stempel entgegensetzt, wird mit einer Kraftmessdose und einem digitalen Messgerät aufgezeichnet. Da keramische Körper sich kaum verformen, sondern ab einer bestimmten Belastung einem sogenannten Sprödbuch unterliegen, kann die maximale Bruchfestigkeit durch die Schleppzeigerfunktion des Messgerätes bestimmt werden. Da die einzelnen Perlenchargen verschiedene mittlere Größen besitzen, wird zu einer besseren Vergleichbarkeit eine Normierung auf den jeweiligen mittleren Durchmesser vorgenommen. Hierzu wird die ermittelte Bruchfestigkeit durch den jeweiligen Durchmesser geteilt. Dementsprechend wird eine Bruchfestigkeit mit der Einheit N/mm erhalten.

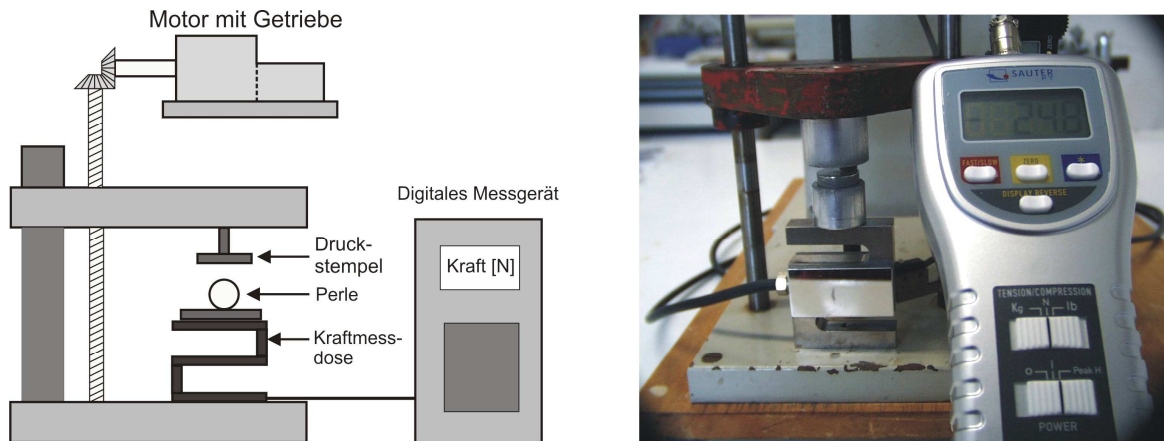


Abb. 4-9: Apparatur zur Bestimmung der Bruchfestigkeit; Skizze (links) und Foto (rechts)

4.4.2 Abriebfestigkeit

Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgt in einem herkömmlichen 1000 ml Dreihalskolben, der mit 800 ml deionisiertem Wasser gefüllt wurde. Zu den 800 ml Wasser werden 10 g Perlen gegeben. Die ganze Mischung wird mit einem mechanischen Rührwerk, das mit einem Ankerrührer aus Teflon ($\varnothing = 8$ cm) ausgestattet ist, bei 500 upm gerührt (Abb. 4-10).

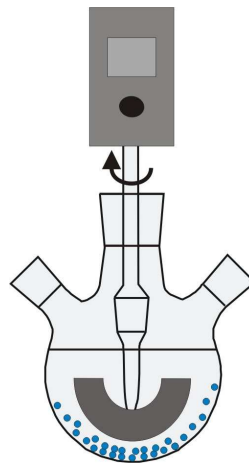


Abb. 4-10: Versuchsaufbau für die Bestimmung der Abriebfestigkeit

Es werden jeden Versuchstag 100 ml Probe entnommen und durch 100 ml deionisiertes Wasser ersetzt. Die entnommenen abriebenthaltenden Proben werden bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Aus den gewogenen Massen kann der Abrieb der jeweiligen Probe berechnet werden. Nach Beendigung des Abriebversuches werden die Perlen fotodokumentiert und hinsichtlich ihres Durchmessers vermessen. Ausgehend von einer einheitlichen Dichteverteilung innerhalb der sphärischen Kugel sollte der ausgewogene Abrieb im Einklang mit dem berechenbaren Volumenverlust der Kugeln stehen.

4.5 Bestimmung von BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung

Die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung werden durch eine Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsmessung bei -196 °C bestimmt. Die Messung wird im Belsorp Mini II (Fa. Bel Japan Inc.) (vgl. Abb. 4-11) durchgeführt.

Für die Messung werden ca. 50 mg der Probe in ein Proberöhrchen eingewogen und 2 Stunden bei 200 °C unter Vakuum am Gerät vorbehandelt. Anschließend wird die Messung am Gerät gestartet, wobei das Gerät mit der Adsorptionsmessung beginnt. Hierbei wird der Druck in den evakuierten Probenröhrchen schrittweise bis zum Erreichen des Umgebungsdruckes erhöht. Gleichzeitig wird bei den einzelnen Schritten das adsorbierte Volumen an Stickstoff gemessen. Nach der Adsorptionsmessung wird automatisch die Desorptionsmessung gestartet, wobei hier der Umgebungsdruck in den Proberöhrchen schrittweise unter Quantifizierung der desorbierten Stickstoffmengen erniedrigt wird.



Abb. 4-11: Belsorp Mini II mit angehängten Probenröhrchen

Die erhaltenen Adsorptions-Desorptionsisotherme haben allgemein die in Abb. 4-12 dargestellte Form.

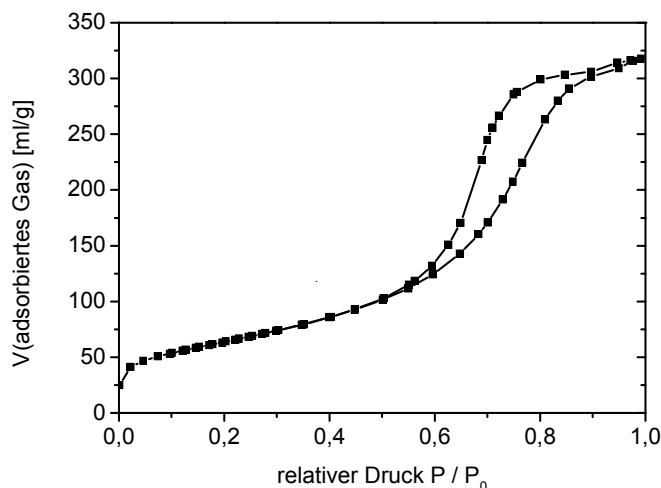


Abb. 4-12: Adsorptions-Desorptionsisotherm für Pural SB Pulver, welches 3 h bei 550 °C kalziniert wurde

Mit Hilfe der Auswertungssoftware können der BET-Graph (vgl. Abb. 4-13 links) und der BJH-Graph (vgl. Abb. 4-13 rechts) für den jeweiligen Adsorptions-Desorptionsisotherm erstellt werden. Die Bestimmung der BET-Oberfläche geschieht nach Gl. 3-14 im Bereich des relativen Druckes zwischen 0,05 und 0,3.

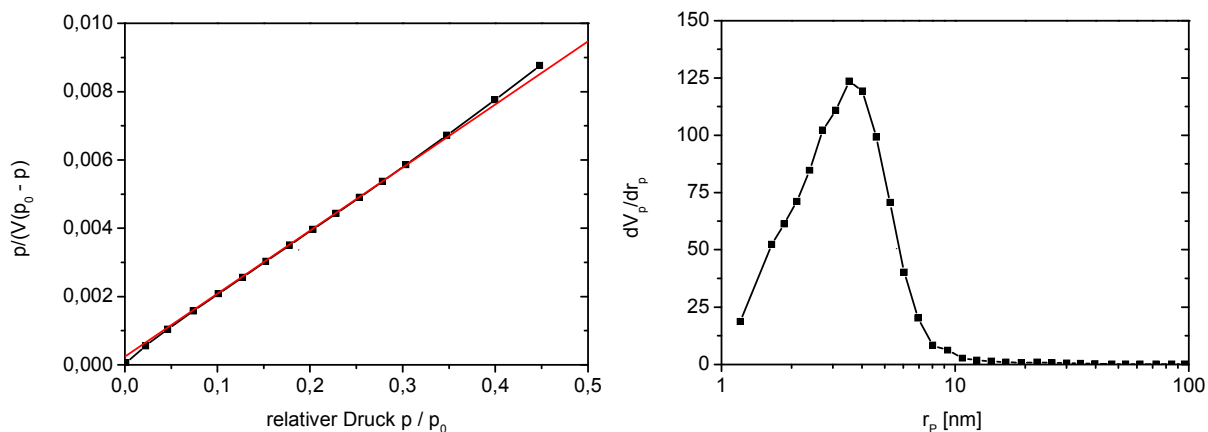


Abb. 4-13: BET-Graph (links) und BJH-Graph (rechts) des in Abb. 4-12 gezeigten Adsorptions-Desorptionsisotherms

4.6 Herstellung sphärischer Goldkatalysatoren

Für die Präparierung sphärischer Goldkatalysatoren werden Al_2O_3 -Kugeln verwendet, die mit dem Strahlschneider-Verfahren bzw. mit der einfachen Abtropfvorrichtung hergestellt wurden. Außerdem werden kommerziell erworbene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln (Fa. Sasol) mit einem Durchmesser von $\varnothing = 941 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Für die Standardherstellung werden 10 g Kugeln in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter intensivem Rühren mit einem teflonbeschichteten Propellerrührer mit 100 ml Harnstofflösung ($c = 0,42 \text{ mol l}^{-1}$) vermennt. Die benötigte Goldmenge wird in Form einer entsprechenden Menge an Tetrachlorogoldsäurelösung ($c(\text{Au}) = 5 \text{ g l}^{-1}$, Fa. Chempur) hinzugegeben. Anschließend wird die Mischung 30 min bei 80°C gerührt. Danach werden die Kugeln über ein Sieb abgetrennt und gründlich mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Kugeln weisen nach den 30 min eine gelbe Farbe auf, die je nach Goldmenge intensiver bzw. schwächer ausfällt. Die gewaschen Kugeln werden über Nacht bei 70°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Kugeln zur Reduktion in 100 ml deionisiertes Wasser gegeben und unter Rühren mit $0,2 \text{ g NaBH}_4$ (Fa. Fluka), welches zuvor in 5 ml deionisiertem Wasser gelöst wurde, versetzt. Es tritt eine sofortige Farbänderung von gelb zu rotbraun ein (vgl. Abb. 4-14). Die Intensivität der Farbe ist hierbei ebenfalls abhängig von der Menge Gold, die zur Katalysatorherstellung verwendet wurde. Nach 30 min Rühren werden die Katalysatorkugeln mit einem Sieb abgetrennt und intensiv mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend werden die Kugeln über Nacht bei 70°C getrocknet. Zur eindeutigen Bezeichnung werden die Katalysatoren mit dem Goldgehalt, dem mittleren Durchmesser und der Zusammensetzung des zur Herstellung verwendeten Soles benannt.



Abb. 4-14: Nicht reduzierte Katalysatorkugeln (links) und reduzierte Katalysatorkugeln (rechts) am Beispiel von einem 0,5%-Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2 Katalysator. Die Aluminiumoxidkugeln wurden mit dem Strahlschneider hergestellt.

4.7 Bestimmung des Goldgehaltes

Zur Überprüfung des Goldgehaltes wird ein Königswasser-Flusssäure-Mikrowellenaufschluss der Katalysatoren durchgeführt und der Metallgehalt mit Hilfe von ICP-AES vermessen.

Hierzu wird je nach Goldbeladung 50 - 150 mg Katalysator in die Mikrowellenaufschlussbecher eingewogen. Die Konzentration an Gold sollte ungefähr zwischen 5 - 25 mg(Au) l⁻¹ in den Messproben für die ICP-AES liegen. Der eingewogene Katalysator wird mit 3 ml HNO₃ (65 wt%, suprapur, Fa. Merck), 9 ml HCl (37 wt%, Fa. Merck) und 10 ml HF (40 wt%, suprapur, Fa. Merck) versetzt. Die Katalysatorproben werden anschließend im Mikrowellenaufschlussgerät (MLS-1200 MEGA ETHOS, Fa. MLS) aufgeschlossen. Das verwendete Aufschlussprogramm besitzt die in Tab. 4-4 angegebenen Programmparameter.

Tab. 4-4: Programmparameter für den Königswasser-Flusssäure-Mikrowellenaufschluss

Programmschritt	Zeit [min]	Leistung [Watt]
1	1	250
2	1	0
3	8	250
4	5	400
5	5	650
6	20	0

Die aufgeschlossenen und abgekühlten Katalysatorproben werden in 50 ml Kunststoffmesskolben überführt und mit Milipore®-Wasser aufgefüllt. Die Bestimmung der Metallgehalte der Aufschlusslösungen erfolgt mittels ICP-AES (GBC Integra XM, Fa. GBC). Der Monochromator des Gerätes wird mit einer Kupferacetatlösung (5mg(Cu) l⁻¹) kalibriert. Zur Bestimmung des Goldgehaltes wird das Gerät auf den Wellenlängen 242,795 nm und 267,595 nm mit Gold-ICP-Standards im angegebenen Konzentrationsbereich kalibriert.

4.8 Einsatz der Katalysatorformkörper in der Glucoseoxidation

Die hergestellten sphärischen Goldkatalysatoren werden in der Oxidation von Glucose zu Gluconsäure im wässrigen Medium getestet. Es wird stets unter pH- und Temperaturkontrolle gearbeitet. Die katalytische Oxidation wird im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb durchgeführt.

4.8.1 Diskontinuierlicher Katalysatorteststand

Der diskontinuierliche Versuchsstand (Abb. 4-15) besteht aus einem doppelwandigen Glasreaktor ($V = 600 \text{ ml}$), der mit einem mechanischen Rührwerk gerührt werden kann. Der Reaktordeckel besitzt Öffnungen für einen Rückflusskühler, eine Begasungsfritte, eine pH-Elektrode, ein Septum zur Probennahme und eine Kanüle zur Laugendosage. Die Temperierung erfolgt durch ein Thermostat. Die Begasungsrate wird über einen Durchflussmesser in der Sauerstoffleitung geregelt. Zur Messung und Kontrolle des pH-Wertes wird ein Titrator (Titroline alpha plus, Fa. Schott) verwendet. Der Titrator speichert alle 5 min die Reaktionszeit, den pH-Wert und die Menge an verbrauchter Lauge. Die Daten können nach Beendigung der Reaktion am Computer ausgelesen werden.

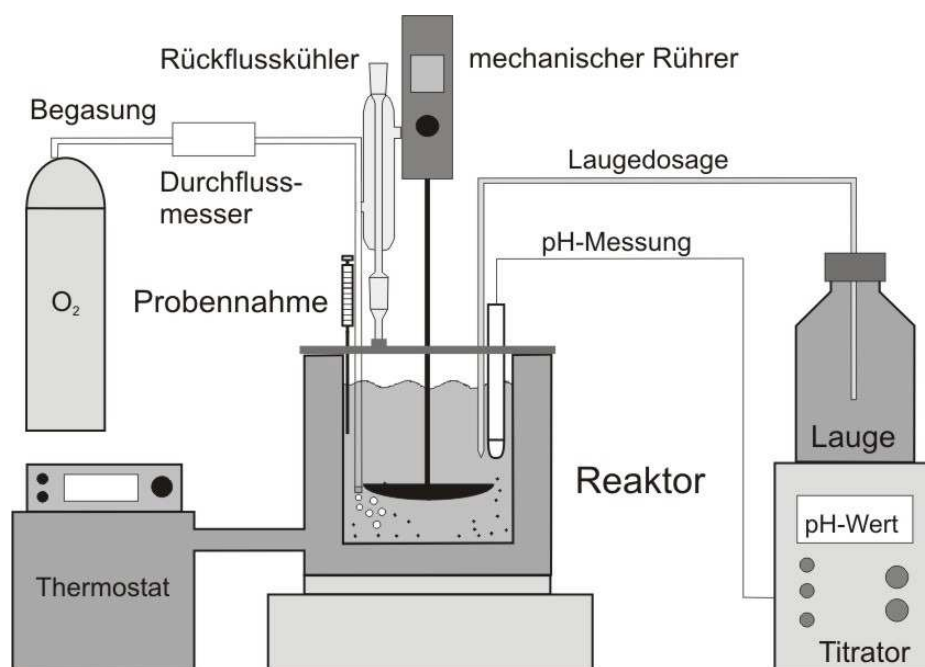


Abb. 4-15: Schema des verwendeten diskontinuierlichen Katalysatorteststandes

4.8.1.1 Oxidation von Glucose mit Sauerstoff

Die Glucoseoxidation mit Sauerstoff wurde in dem in Abb. 4-15 dargestellten Katalysatorteststand durchgeführt. Die benötigte Katalysatormenge und 350 ml deionisiertes Wasser werden im Reaktor vorgelegt. Die erforderliche Menge Glucose wird aus Glucosemonohydrat (Fa. Merck) abgewogen und in 30 ml deionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wird die gelöste Glucose in den Reaktor gegeben und es wird mit 120 ml deionisiertem Wasser nachgespült. Danach wird das Reaktionsgemisch temperiert und der gewünschte pH-Wert mit einer Natriumhydroxidlösung ($c = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$) eingestellt.

Anschließend erfolgt der Start der Reaktion durch das Einleiten von Sauerstoff und den Beginn der pH-stat-Titration. Der Titrator hält den pH-Wert durch Zugabe einer Natronlauge konstant und zeichnet den Verbrauch an Natronlauge über die Zeit auf. Die Reaktion gilt als beendet, wenn keine Laugendosage mehr erfolgt. Durch das Septum können während der Reaktion Proben für HPLC-Messungen genommen werden.

Die Standardreaktionsparameter und der Variationsbereich der einzelnen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 4-5 angegeben.

Tab. 4-5: Reaktionsparameter für die Oxidation von Glucose mit Sauerstoff

Parameter	Variationsbereich	Standardbedingungen
Temperatur [°C]	40 – 80	40
pH-Wert	9	9
Sauerstoffflussrate [ml min ⁻¹]	500	500
Glucoseanfangskonzentration [mmol l ⁻¹]	10 – 750	100
Natronlaugekonzentration [mol l ⁻¹]	0,5 – 10	2,5
Reaktionsvolumen [ml]	400 – 500	500
Rührerdrehzahl [upm]	375	375
Katalysatormenge [g l ⁻¹]	0,2 – 15	2

4.8.1.2 Oxidation von Glucose mit Wasserstoffperoxid

Die Oxidation von Glucose mit Wasserstoffperoxid erfolgt im gleichen Reaktoraufbau wie bei der Oxidation mit Sauerstoff. Allerdings wird die Begasungsfritte entfernt. Da dadurch weniger Turbulenzen im Reaktor auftreten, wird die Rührzahl bei Standardbedingungen auf 500 upm erhöht. Die Reaktionsvorbereitungen sind identisch mit den Versuchsvorbereitungen der Glucoseoxidation mit Sauerstoff.

Der Start der Reaktion beginnt ebenfalls mit der Zugabe des Oxidationsmittels. Da sich Wasserstoffperoxid in hohen Konzentrationen an Goldkatalysatoren unter Sauerstoffbildung zersetzt, wird es in Form einer wässrigen Lösung (30 wt%, Fa. Riedel-de-Haen) portionsweise in den Reaktor gegeben. Die Stoffmenge an Wasserstoffperoxid beträgt bei allen Versuchen 110 % der Stoffmenge an umzusetzender Glucose im Reaktor. Die Dosierung an Wasserstoffperoxid erfolgt analog der in Tab. 4-6 dargestellten Prozentmengen an umgesetzter Glucose.

Tab. 4-6: Zugabe der Wasserstoffperoxidmengen beim jeweiligen Umsatz an Glucose

Umsatz Glucose [%]	Zugabe Wasserstoffperoxid [%]
0	11
10	9,9
20	9,9
30	9,9
40	9,9
50	9,9
60	9,9
70	9,9
80	9,9
90	19,8
100	0
Summe	Σ 110

Der Umsatz an Glucose lässt sich aus der hinzutitrierten Menge Natronlauge berechnen. Die Standardreaktionsparameter und die Variation der einzelnen Reaktionsbedingungen für die Oxidation von Glucose mit Wasserstoffperoxid sind Tab. 4-7 zu entnehmen.

Tab. 4-7: Reaktionsparameter für die Oxidation von Glucose mit Wasserstoffperoxid

Parameter	Variationsbereich	Standardbedingungen
Temperatur [°C]	40	40
pH-Wert	9	9
Stoffmenge H ₂ O ₂ bezogen auf die Stoffmenge von Glucose [%]	110	110
Glucoseanfangskonzentration [mmol l ⁻¹]	25 – 2600	100
Natronlaugekonzentration [mol l ⁻¹]	0,5 – 10,8	2,5
Reaktionsvolumen [ml]	350 – 500	500
Rührerdrehzahl [upm]	500	500
Katalysatormenge [g l ⁻¹]	0,2 – 2	2

4.8.2 Kontinuierlicher Katalysatorteststand

Zum Test der Katalysatoren im kontinuierlichen Betrieb wird ein kontinuierlicher Rührreaktor ($V = 1000 \text{ ml}$) (Abb. 4-16) verwendet.

Der Reaktor wird mit einem mechanischen Rührwerk, welches mit einem Propellerrührer ausgestattet ist, gerührt. Der Reaktordeckel besitzt Öffnungen für eine pH-Elektrode, den Zulauf an Lauge, den Zulauf an Glucoselösung, den Ablauf an Reaktionsgemisch, eine Begasungsfritte, einen Temperaturfühler (Pt-100) und eine Elektrode zur Füllmengensteuerung. Temperiert wird der Reaktor mit einem Thermostat. Die Begasungsrate wird über einen Durchflussmesser in der Sauerstoffleitung geregelt. Die Messung und Kontrolle des pH-Wertes erfolgt mit einem Titrator (PHD, Fa. ProMinent-Dulcometer) durch Laugendosage. Das Laugegefäß steht hierbei auf einer Laborwaage, die an einen Computer angeschlossen ist. Der Ablauf wird über eine Schlauchpumpe (Fa. Cole-Parmer Instrument-Company) geregelt. Der Zulauf wird über eine Membranpumpe (Fa. Prominet), die an die Füllmenelektrode gekoppelt ist, geregelt. Zur Vermeidung von Luftblasen im Ablaufschlauch ist das Schlauchende des Ablaufes von einem kleinen Glasgefäß umgeben, welches mit einem feinmaschigen Netz (Maschenweite 50 bzw. $100 \text{ }\mu\text{m}$) versehen ist.

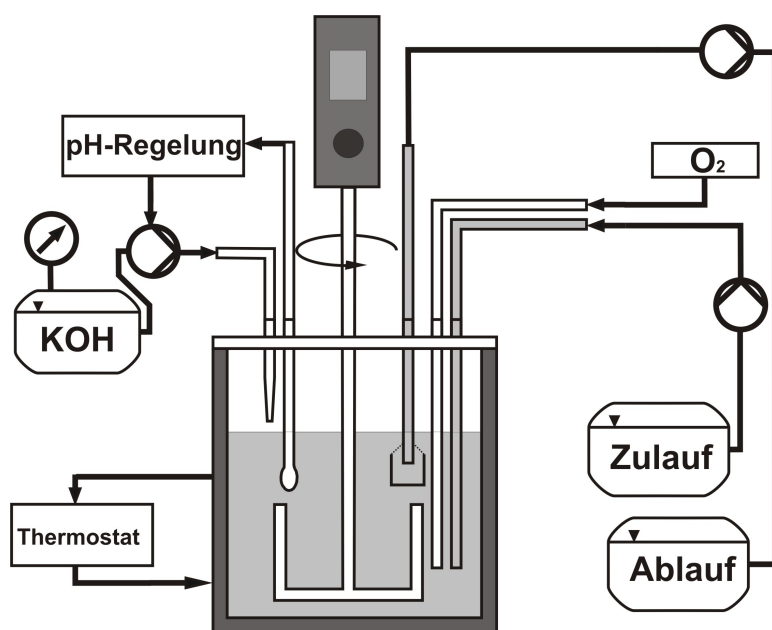


Abb. 4-16: Schema des verwendeten kontinuierlichen Katalysatorteststandes

Zur Durchführung der Versuche wird der Reaktor mit 750 ml Glucoselösung ($c = 100 \text{ mmol l}^{-1}$) und 4 g Katalysator gefüllt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert und der pH-Wert mit einer Natriumhydroxidlösung ($c = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$) auf $\text{pH} = 9$ eingestellt. Die Verweilzeit wird durch Regelung des Ablaufes auf $10 - 12 \text{ Stun-}$

den eingestellt. Durch Einleiten von Sauerstoff (250 ml min^{-1}) wird der Versuch gestartet. Der Verbrauch der Natronlauge (16 wt%) wird alle 6 min auf dem Computer protokolliert.

Während der Versuche werden aus dem Ablauf regelmäßig HPLC-Proben genommen und die Verweilzeit kontrolliert.

4.8.3 Bestimmung von Aktivität und Umsatz

Die Aktivität a und der Umsatz U werden für Batchversuche nach Gl. 4-1 und Gl. 4-2 berechnet. Die nötigen Messgrößen lassen sich für die Aktivität und den Umsatz aus den aufgezeichneten Konzentrations-Zeit-Diagrammen entnehmen.

$$a_{\text{spez.}} = \frac{\Delta n_{\text{Glucose}}}{m_{\text{Au}} \Delta t} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$$U = \frac{n_{\text{Glucose}}}{n_{0,\text{Glucose}}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Hierbei entspricht n_{Glucose} der umgesetzten Glucosemenge und $n_{0,\text{Glucose}}$ der Anfangsstoffmenge von Glucose. Damit Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallgehalten miteinander verglichen werden können, wird die Aktivität als spezifische Aktivität angegeben und auf die Metallmenge der Katalysatoren bezogen.

Da die Selektivität stets größer 99 % ist, kann unter Berücksichtigung von Gl. 4-3 ein Konzentrations-Zeit-Diagramm (Abb. 4-17) erstellt werden.

$$\Delta n_{\text{NaOH}} = \Delta n_{\text{Natriumgluconat}} = \Delta n_{\text{Glucose}} \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Aus der maximalen Steigung kann die spezifische Aktivität berechnet werden.

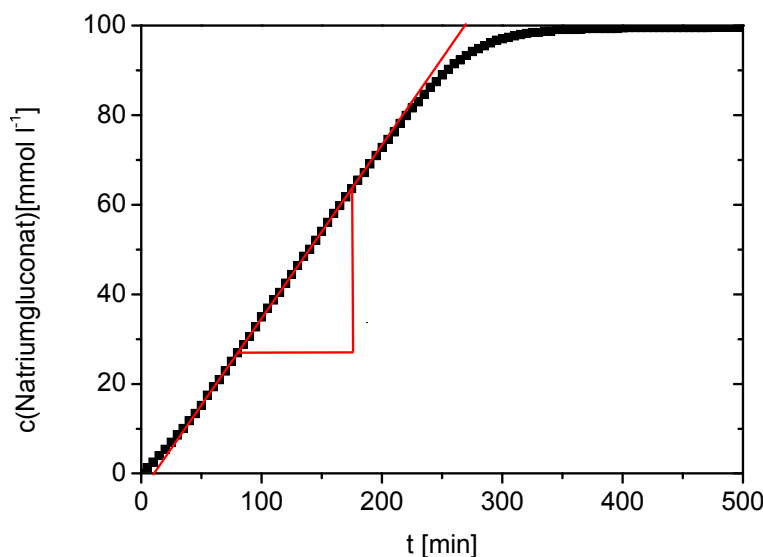


Abb. 4-17: Konzentrations-Zeit-Diagramm eines 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2-Katalysators

Beim kontinuierlichen Betrieb wird die Aktivität ebenfalls aus dem Verbrauch an Lauge berechnet. Hierzu wird der online gemessene Gewichtsverlust des Laugengefäßes während der Versuche aufgezeichnet. Aus den ermittelten Werten kann mit Hilfe Gl. 4-3 analog den Batchversuchen ebenfalls die Aktivität berechnet werden.

4.8.4 Bestimmung der Selektivität mittels HPLC

Die Selektivität kann nach Gl. 4-4 berechnet werden. Zur Ermittlung der jeweiligen Konzentrationen werden die während oder nach Beendigung der Reaktion genommenen Proben mittels HPLC ausgewertet.

$$S_p = \frac{n_{\text{Produkt}}}{\sum n_{\text{Produkte}}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Die Analytik erfolgt mit den in Tab. 4-8 angegebenen Geräteparametern und ergibt für die gemessenen Standards die in Abb. 4-18 gezeigten Chromatogramme. Hierbei ist zu erkennen, dass eine vollständige Trennung der Produkte und Edukte vorliegt und somit eine exakte Bestimmung der Konzentrationen durchgeführt werden kann. Die HPLC-Proben werden für die Messung soweit mit Milipore®-Wasser verdünnt, dass die in den Versuchen verwendete Glucoseanfangskonzentration nach der Verdünnung 5 mmol l⁻¹ beträgt.

Tab. 4-8: Verwendetes HPLC-System

	HPLC-System
mobile Phase	H ₃ PO ₄ (c = 20 mmol l ⁻¹)
stationäre Phase	LUNA-NH ₂ -5 µm-100° (250 mm x 3 mm) (Fa. Phenomenex)
RI-Detektor	RID-6A (Fa. SHIMADZU)
UV-Detektor	SPD-10AV (Fa. SHIMADZU)
Autosampler	SIL-10A (Fa. SHIMADZU)
Pumpe	LC-10A-VP (Fa. SHIMADZU)
Säulenofen	K-5 (Fa. Techlab)
Flussrate	0,6 ml min ⁻¹

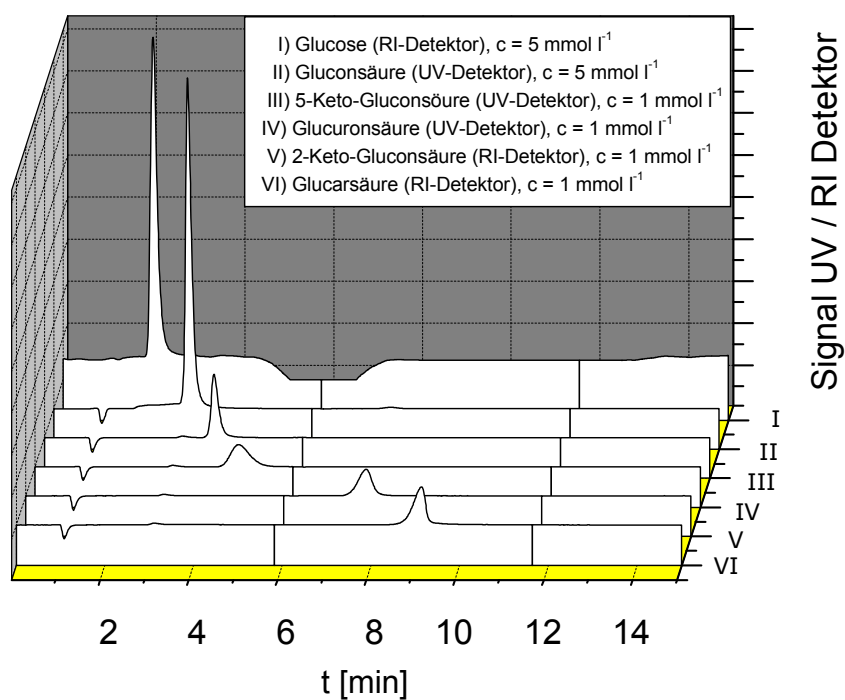


Abb. 4-18: Chromatogramme für Glucose, Gluconsäure, 5-Keto-Gluconsäure, Glucuronsäure, 2-Keto-Gluconsäure, Glucarsäure; gemessen mit dem in Tab. 4-8 beschriebenen HPLC-System

5 Sphärische γ - Al_2O_3 -Trägermaterialien

Es sollten sphärische γ - Al_2O_3 -Trägermaterialien mit dem Strahlschneider-Verfahren hergestellt werden. Neben der Größe und der Rundheit der Aluminiumoxidpartikel sind die mechanische Stabilität (Bruchfestigkeit und Abriebfestigkeit) und die Textur wichtige Anforderungskriterien an die herzustellenden Formkörper. Es sollte ein Prozess gefunden werden, welcher in Kombination mit dem Strahlschneider-Verfahren zu einheitlichen Partikeln mit steuerbaren Eigenschaften (Größe, mechanische Stabilität und Textur) führt. Das verwendete Verfahren beinhaltet einen Sol-Gel-Prozess ausgehend von kommerziell erhältlichen Böhmitpulvern (Pural SB, Disperal und Disperal HP 14). Es wurden verschiedene Böhmithydrosolen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und mit dem Strahlschneider-Verfahren bzw. der einfachen Abtropfvorrichtung verarbeitet.

5.1 Viskosität der Böhmithydrosolen

Für die Verarbeitung fluider Materialien im industriellen Maßstab sind die mögliche Verarbeitungsdauer und die Fließeigenschaften während der jeweiligen Prozessschritte wichtige Kriterien für die praktische Umsetzung.

Aus diesem Grund wurde für die Böhmithydrosolen eine mögliche Verarbeitungsdauer von 2 Stunden angestrebt. Hierzu wurde das Viskositätsverhalten in Abhängigkeit der Böhmithydrosolzusammensetzung der verschiedenen Böhmiten untersucht.

5.1.1 Einfluss der Harnstoffbeladung

Harnstoff als polarer Zusatzstoff kann die Viskosität von Böhmithydrosolen durch eine Unterdrückung bzw. Verlangsamung der Gelierung verringern [93, 94].

Zur Untersuchung des Einflusses von Harnstoff auf die Fließeigenschaften wurden Sole gleicher Böhmit- und Säurebeladung aber unterschiedlicher Harnstoffbeladung hergestellt. Abb. 5-1 zeigt Viskositätskurven der hergestellten Böhmithydrosolen. Hieran kann eindeutig bestätigt werden, dass die Zugabe von Harnstoff die Gelierung von Böhmithydrosolen deutlich verlangsamt und bei einer Zugabe von 5 wt% Harnstoff das Sol über die ganze Messzeit flüssig und damit einfach zu verarbeiten ist. Dagegen steigt ohne Harnstoffzugabe die Viskosität stark an, was zu einer unnötigen Erschwerung der Verarbeitung durch ein kaum noch fließfähiges Sol führt. Auf Grund der positiven Auswirkung der Harnstoffzugabe wurden alle weiteren Böhmithydrosolen in dieser Arbeit mit 5 wt% Harnstoff hergestellt. Die veränderten Fließeigenschaften durch die Harnstoffzugabe werden vermutlich durch Strukturunterbrechungen zwischen den einzelnen Böh-

mitpartikeln hervorgerufen. Ähnliche Eigenschaften besitzt Harnstoff auch bei der Zugabe zu anderen Stoffen [162, 163], in denen Harnstoff als Wasserstoffbrückenunterbrecher und Geldestabilisator fungiert. Allgemein sinken dabei die Festigkeit der Gele und die Gelierungsgeschwindigkeit der Sole mit der Harnstoffbeladung.

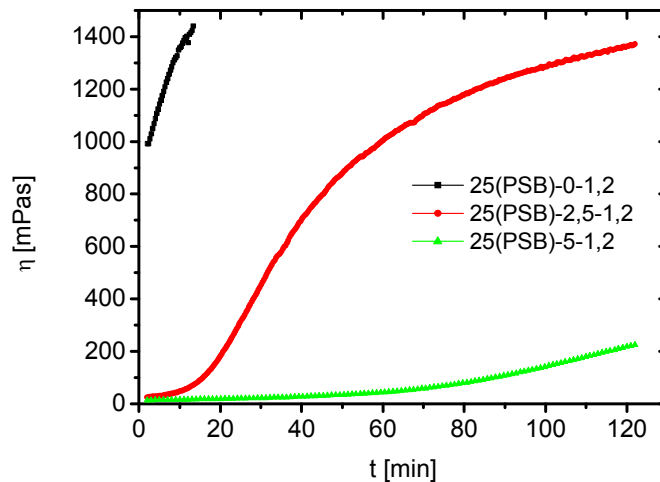


Abb. 5-1: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Harnstoffbeladung am Beispiel von Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 25(PSB)-x-1,2

5.1.2 Einfluss der Böhmitbeladung

Die Feststoffbeladung von Solen kann einen Einfluss auf die Viskosität der entsprechenden Hydrosole besitzen. Zudem bestimmt die Feststoffbeladung den Massendurchsatz beim gewählten Fertigungsprozess und kann ebenfalls Einflüsse auf die Textur bzw. Festigkeit der resultierenden Partikel haben.

Zur Untersuchung des Einflusses der Böhmitbeladung auf die Viskosität der Böhmithydrosole wurden von Pural SB, Disperal und Disperal HP 14 Hydrosole mit unterschiedlichen Böhmitpulverbeladungen hergestellt und mit dem Viskosimeter vermessen. Die Harnstoffmenge (5 wt%) und die Salpetersäuremenge (1,2 wt%) wurden bei den Versuchen konstant gehalten.

Für Pural SB wurden die in Abb. 5-2 gemessenen Viskositätskurven erhalten. Hierbei ist ein starkes Ansteigen der Viskosität mit der Böhmitpulverbeladung erkennbar. Unterhalb von 30 wt% liegen sehr flüssige Böhmithydrosole vor, die nur einen geringen Viskositätsanstieg im Messintervall aufweisen. Wird dagegen die Pural SB-Beladung auf 32,5 wt% erhöht, ist die Viskosität zu Beginn des Messintervalls bei ca. 500 mPas und erreicht innerhalb der ersten 50 min die Belastungsgrenze des Viskosimeters von ca. 1500 mPas. Pural SB zeigt ein eindeutiges rheopexes Viskositätsverhalten, welches sich mit steigender Beladung ausprägt.

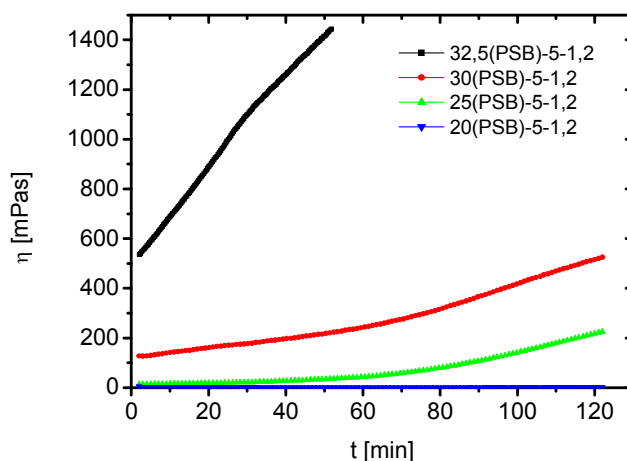


Abb. 5-2: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Böhmitpulverbeladung am Beispiel von Böhmithydrosolen der Zusammensetzung x(P SB)-5-1,2

Für Disperal ergeben sich die in Abb. 5-3 dargestellten Viskositätskurven. Für niedrige Böhmitpulverbeladungen wurden hier ebenfalls geringe Viskositäten über die gesamte Messzeit erhalten.

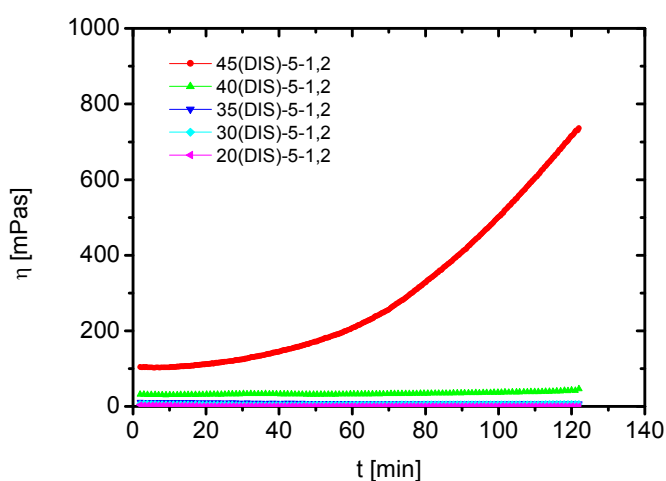


Abb. 5-3: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Böhmitpulverbeladung am Beispiel von Böhmithydrosolen der Zusammensetzung x(DIS)-5-1,2

Die rheopexen Eigenschaften der Disperalsole treten erst bei einer Beladung größer als 40 wt% auf. Gleichzeitig steigt die Gesamtviskosität an. Mit einer Beladung von 45 wt% Disperal ist das Sol zu Beginn des Messintervalls sehr zähflüssig und nimmt während der Messung stark an Viskosität zu. Böhmithydrosol mit 50 wt% Disperal können auf Grund zu hoher Viskositätswerte nicht mehr vermessen werden.

Für Disperal HP 14 wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die Böhmithydrosol zeigen ab einer Beladung von 25 wt% ein rheopexes Verhalten und steigen dementspre-

chend mit der Erhöhung der Beladung in ihrer Viskosität an (Abb. 5-4). Mit 35 wt% Böhmitpulver wird schon nach 10 min ein sehr zähes Sol erhalten.

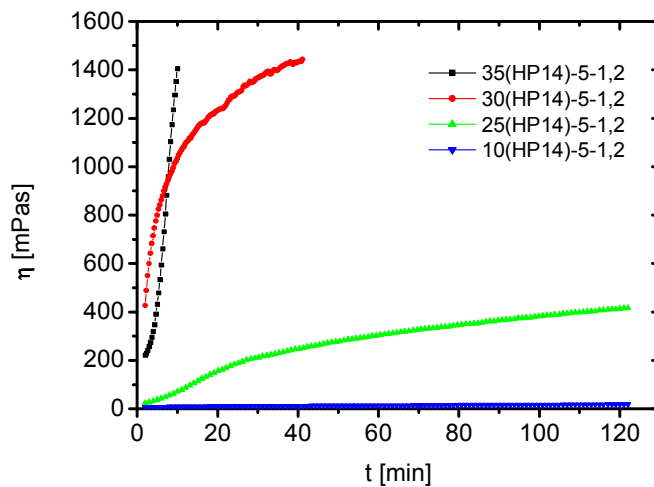


Abb. 5-4: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Böhmitpulverbeladung am Beispiel von Böh-mithydrosolen der Zusammensetzung x(HP 14)-5-1,2

Die Viskosität von Böhmithydrosolen steigt mit zunehmender Böhmitbeladung an [88]. Dieses Verhalten konnte mit den durchgeführten Messungen bestätigt werden. Das allgemein einsetzende rheopexe Verhalten ist auf Sol-Gel-Umwandlungen der metastabilen Böhmithydrosolen zurückzuführen. Bedingt durch unterschiedliche Körnung, Primärpartikelgrößen und Texturen der verwendeten Böhmit setzen diese Sol-Gel-Umwandlungen bei unterschiedlichen Böhmitpulverbeladungen ein.

5.1.3 Einfluss der Salpetersäuremenge

Neben der Böhmitbeladung besitzt die Salpetersäurebeladung einen großen Einfluss auf die Viskosität [83, 87, 88].

Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden Böhmithydrosolen mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an HNO_3 hergestellt und im Viskosimeter vermessen. Die Böhmitpulverbeladung (30 wt%) und die Harnstoffbeladung (5 wt%) werden dabei konstant gehalten. Für Pural SB werden die in Abb. 5-5 gemessenen Viskositätskurven erhalten. Für eine HNO_3 -Beladung von 0,8 wt% zeigt das entsprechende Sol ein zähes Fließverhalten, das während der gesamten Messzeit knapp unterhalb der Messgrenze des Viskosimeters verläuft. Mit steigendem Salpetersäureanteil sinkt die Viskosität und hat ein Minimum für 1 wt% HNO_3 . Wird der Salpetersäureanteil weiter erhöht, steigt die Viskosität bis 1,2 wt% wieder leicht an und führt bei 1,5 wt% HNO_3 zu einem nach kurzer Zeit schon sehr zähen Hydrosol.

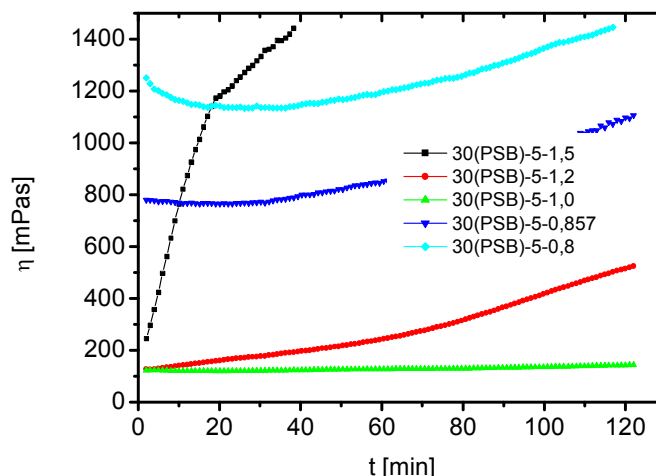


Abb. 5-5: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Salpetersäurebeladung am Beispiel von Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30(PSB)-5-x

Pural SB mit 30 wt% Böhmitpulver entspricht dem beschriebenen Verhalten, dass Böhmitte bei einem bestimmten Salpetersäure-Böhmitpulver-Verhältnis ein Minimum hinsichtlich der Viskosität aufweisen können [87, 88]. Die Menge an Peptisator (basische Aluminiumsalze aus der Salpetersäurepeptisierung) ist dabei entscheidend für die Viskosität. Bei geringen Salpetersäuremengen werden nicht genug stabilisierende Kationen gebildet. Dementsprechend sind die Kräfte zwischen den Böhmitpartikeln attraktiv und die Viskosität ist hoch. Bei einem optimalen Salpetersäure-Böhmitpulver-Verhältnis werden die Böhmitpartikel optimal stabilisiert und die Viskosität weist ihr Minimum auf. Wird die Salpetersäuremenge weiter erhöht, werden die elektrischen Doppelschichten verdichtet und damit die Teilchenabstände verringert. Resultierend daraus nehmen die Anziehungskräfte zwischen den Böhmitpartikeln zu und es können sich Koagulationsstrukturen ausbilden. Somit steigt die Viskosität durch zunehmende Thixotropie der Böhmithydrosole. In Abb. 5-6 sind die Viskositätskurven für Disperal mit unterschiedlichen HNO_3 -Beladungen dargestellt. Dabei werden für Salpetersäurebeladungen bis 1,2 wt% Hydrosole mit einer sehr geringen Viskosität erhalten. Ab 1,2 wt% ist ein deutlicher Viskositätsanstieg mit zunehmender Rheopexie zu erkennen. Zur besseren Übersicht wurden die niedrigviskosen Böhmithydrosole mit einer anderen Skalierung aufgetragen.

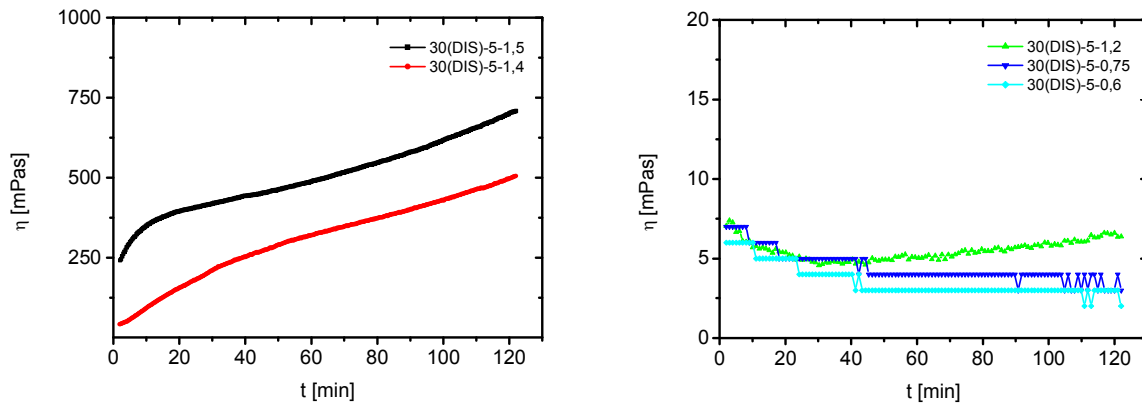


Abb. 5-6: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Salpetersäurebeladung am Beispiel von Böh-mithydrosolen der Zusammensetzung 30(DIS)-5-1,5 (links), 30(DIS)-5-1,4 (links), 30(DIS)-5-1,2 (rechts), 30(DIS)-5-0,75 (rechts), 30(DIS)-5-0,6 (rechts)

Ein Minimum der Viskosität kann für Disperal unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet werden. Die Viskosität steigt aber entsprechend den Ergebnissen für Pural SB mit der Säuremenge an. Disperal HP 14 zeigt ein ähnliches Verhalten wie Disperal (vgl. Abb. 5-7).

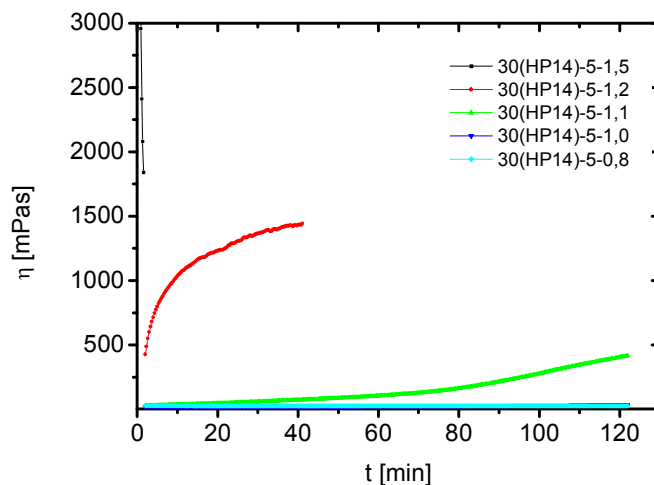


Abb. 5-7: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Salpetersäurebeladung am Beispiel von Böh-mithydrosolen der Zusammensetzung 30(HP 14)-5-x

Es ist ebenfalls kein Minimum zu erkennen und die Viskosität steigt mit zunehmender Salpetersäurebeladung stark an.

Insgesamt zeigen die Böhmitte eine zunehmende Viskosität mit steigender Salpetersäurebeladung, wobei für Pural SB ein Minimum für 1 - 1,2 wt% erhalten werden kann. Für die Herstellung von Aluminiumoxidformkörpern sollte die Salpetersäurebeladung möglichst hoch sein, damit die Böhmitpulveragglomerate eine hohe Dispergierung erreichen können. Allerdings sollte dabei die ansteigende Viskosität hinsichtlich der praktischen Verarbeitung berücksichtigt werden.

5.1.4 Mischungsböhmite

Zur Untersuchung des Viskositätsverhaltens von Mischungsböhmitten wurden Sole mit einer Böhmitpulverbeladung von 30 wt%, einer Salpetersäurebeladung von 1,2 wt% und einer Harnstoffbeladung von 5 wt% hergestellt.

Das Mischungsböhmmit mit gleichen Anteilen Pural SB und Disperal ergibt die in Abb. 5-8 dargestellte Viskositätskurve. Hierbei zeigt sich, dass das Sol anfangs eine niedrige Viskosität entsprechend Disperal mit 30 wt% Böhmitpulver besitzt und im Verlauf der Messung ein rheopexes Verhalten entsprechend Pural SB mit 30 wt% Böhmitpulver besitzt.

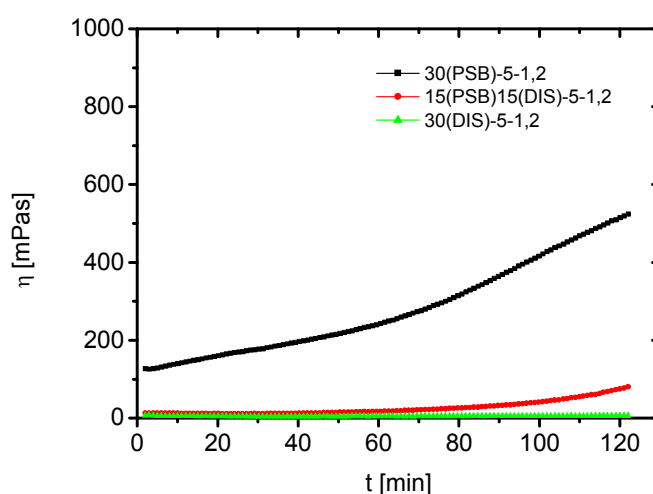


Abb. 5-8: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Böhmitpulverzusammensetzung am Beispiel von Böhmithydrosolen der Zusammensetzung $x(\text{PSB})y(\text{DIS})-5-1,2$

Mischungsböhmite aus Pural SB und Disperal HP 14 ergeben die in Abb. 5-9 dargestellten Viskositätskurven. Hierbei zeigt sich, dass die Viskositäten der Mischungen niedriger sind als die der Reinstoffe. Die Viskosität sinkt mit steigendem Pural SB- bzw. Disperal HP 14-Anteil. Dieses Verhalten ist auffällig und unterscheidet sich deutlich von den Mischungen, die aus Pural SB und Disperal hergestellt worden sind. Die deutlichen Abweichungen beruhen vermutlich auf den stark unterschiedlichen Körnigkeiten und Kristallitgrößen von Pural SB und Disperal HP 14. Es ist ebenfalls denkbar, dass die kleinen Pural SB Kristallite teilweise in das hochporöse Disperal HP 14 aufgenommen werden und somit nicht mehr für die innere Reibung zu Verfügung stehen.

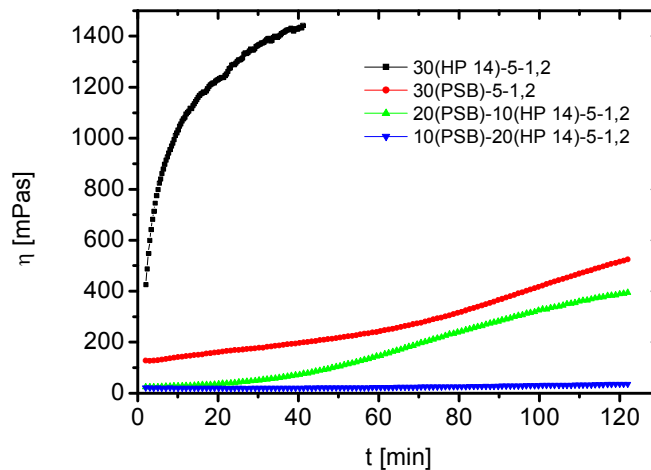


Abb. 5-9: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Böhmitpulverzusammensetzung am Beispiel von Böhmithydrosolen der Zusammensetzung $x(\text{PSB})y(\text{HP 14})-5-1,2$

5.1.5 Zusammenfassung der Viskosität

Die Viskosität von Böhmithydrosolen wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Zum einen besitzen die jeweiligen Eigenschaften der Böhmitte wie Korngröße, Kristallinität und Textur einen erheblichen Einfluss auf die Viskosität. Zum anderen ist die Zusammensetzung der Böhmithydrosole ein entscheidender Faktor für das Fließverhalten.

Es konnte durch die durchgeführten Versuche der positive Einfluss des Geldestabilisators Harnstoff auf die Viskosität dargestellt werden. Dabei sinkt die Viskosität mit zunehmender Harnstoffbeladung. Daneben konnte gezeigt werden, dass die Viskosität mit steigender Böhmitpulverbeladung ansteigt, was mit veröffentlichten Ergebnissen übereinstimmt [88]. Dieser Anstieg hängt dabei stark von den Eigenschaften des Böhmites ab. Dementsprechend findet eine Zunahme der Viskosität der getesteten Böhmitte bei verschiedenen Böhmitpulverbeladungen statt und weist unterschiedliche Ausprägungen auf. Die Viskosität der Böhmithydrosole wird daneben maßgeblich durch die Menge an Peptisator beeinflusst [87, 88]. Hierbei kann die Viskosität mit steigender Salpetersäuremenge ein Minimum durchlaufen. Dieses Minimum der Viskosität ist ebenfalls von den Eigenschaften des Böhmites und von der Böhmitpulverbeladung abhängig. Allgemein steigt die Viskosität der Böhmithydrosole mit zunehmender Salpetersäurebeladung, sofern kein böhmitspezifisches Viskositätsminimum auftritt.

Zusammenfassend verändern sich die untersuchten Böhmithydrosole während der einzelnen Messreihen erheblich in ihren Fließeigenschaften. Es können hierbei langzeitstabile Hydrosole bis hin zu stark rheopexen Fluiden erhalten werden. Die Ausprägung der Rheopexie tritt durch einsetzende Gelbildung der Böhmithydrosole auf und ist dabei von der Böhmitpulver- und Salpetersäurebeladung sowie den Eigenschaften der Böhmitte abhängig.

5.2 Verarbeitung der Böhmithydrosole mit dem Strahlschneider-Verfahren und der einfachen Abtropfvorrichtung

Die Verarbeitung der Böhmithydrosole erfolgte mit der in Kap. 4.2.1 beschriebenen einfachen Abtropfvorrichtung und dem in Kap. 4.2.2 beschriebenen inversen Strahlschneider-Verfahren. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die praktische Umsetzbarkeit und die Qualität der erhaltenen Aluminiumoxidformkörper gelegt.

5.2.1 Strahlschneider-Verfahren

Das Strahlschneider-Verfahren besitzt verschiedene Einstellungsmöglichkeiten hinsichtlich der resultierenden Kugelgröße. Maßgeblich sind hierbei der Düsendurchmesser, der Volumenstrom durch die Düse, die Anzahl der Schneiddrähte und die Rotationsgeschwindigkeit des Schneidwerkzeuges. Durch geeignete Kombinationen dieser Einflussgrößen kann analog Gl. 3-6 die resultierende Kugelgröße auf verschiedene Weise erreicht bzw. während des Verfahrens eingestellt werden. Allgemein ergibt sich die Kugelgröße aus dem Volumen des aus dem Fluidstrahl herausgetrennten Zylinders. Hierbei kann aus Praxisversuchen ein maximales Kugelvolumen abgeschätzt werden, bis zu welchem sich eine perfekte Kugel mit der in dieser Arbeit verwendeten inversen Strahlschneider-Apparatur herstellen lässt. Exakt runde kalzinierte Partikel können unter den gewählten Bedingungen mit einem Durchmesser bis ca. 500 µm erhalten werden. Ausgehend von einer Schrumpfung von ca. 50 % im Durchmesser durch die Trocknung und Kalzinierung der Formkörper (vgl. Kap. 5.3.1.1), liegt der entsprechende maximale Durchmesser der in die Ammoniakphase eintauchenden Böhmithydrosoltropfen, die zu exakt sphärischen Partikeln führen, bei ca. 1000 µm.

Liegt der Durchmesser über diesem Richtwert, treten Deformationen während des Eintauchens in die wässrige Ammoniakphase auf. Hierbei wird der flüssige Böhmithydrosoltropfen beim Auftreffen auf die Flüssigkeitsoberfläche gestaucht und bildet flache, diskusartige Körper, die ihre Form während der anschließenden Trocknungs- und Kalzinierungsprozedur beibehalten. Als Beispiel für solche Deformationen sind in Abb. 5-10 unterschiedlich große Aluminiumoxidpartikel aus einem Böhmithydrosol der Zusammensetzung 30 wt% PSB, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% HNO₃ dargestellt.

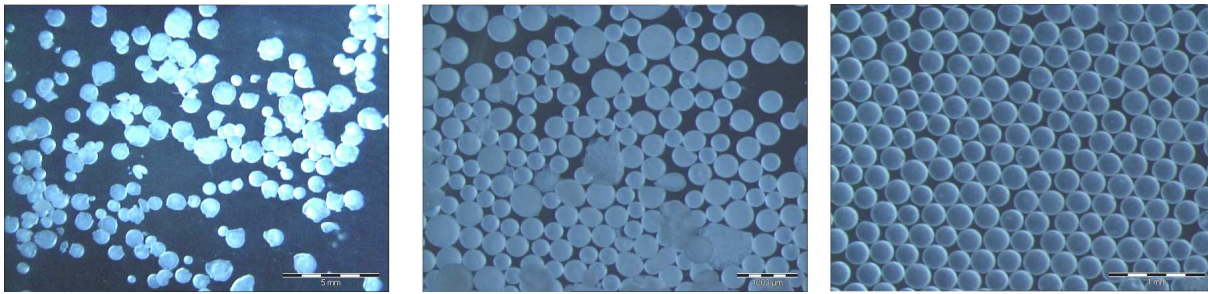


Abb. 5-10: Beispiele unterschiedlich großer Aluminiumoxidpartikel mit den mittleren Durchmessern 988 μm (links), 372 μm (Mitte) und 252 μm (rechts), hergestellt aus 30(PSB)-5-1,2 und 3 h bei 550 °C kalziniert.

Es handelt sich hierbei um einen fließenden Übergang von deformierten zu exakt sphärischen Partikeln. Die Neigung zur Deformation nimmt dabei mit sinkendem Partikeldurchmesser merkbar ab. Die erkennbaren Größenunterschiede der deformierten Partikel lassen sich auf eine uneinheitliche Stauchung verbunden mit einer ohnehin vorhandenen Partikelgrößenverteilung erklären. Für kalzinierte Aluminiumoxidformkörper mit einem Durchmesser von $< \sim 350 \mu\text{m}$ werden ausschließlich exakt sphärische Partikel erhalten.

Im Vergleich zu Ölformungsprozessen, bei denen die Partikelgrößen monodisperser Aluminiumoxidformkörper zwischen 400 μm und mehreren Millimetern beschrieben werden, stellt das Strahlschneider-Verfahren eine wichtige Erweiterung in diesem für die heterogene Katalyse interessanten Bereich dar [94, 153, 154]. Als untere, sinnvoll herstellbare Partikelgröße kann derzeit 100 μm angenommen werden. Kleinere Partikelgrößen sind zwar mit dem verwendeten Strahlschneider-Verfahren realisierbar, führen aber zu erhöhten Verarbeitungsverlusten an Hydrosol. Für die Herstellung kleinerer Partikel müsste der Massenfluss reduziert, der Düsendurchmesser weiter verringert und die Schnittfrequenz erhöht werden. Aus Stabilitäts- und Fertigungsgründen sind diese Maßnahmen mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur nur bedingt umsetzbar. Zudem führt der konstant bei 100 μm liegende Schneiddrahtdurchmesser zu einem vermehrten Schnittverlust [13].

Für die Herstellung solcher kleinen Partikel müsste eine mögliche Neuentwicklung dünnerer Schneidwerkzeuge und Vollstrahldüsen mit kleineren Durchmessern durchgeführt werden. Ebenfalls könnte die obere Grenze des Durchmessers für exakt runde Partikel durch ausgewählte verfahrenstechnische Maßnahmen deutlich erhöht werden. So kann z.B. durch eine Angelierung der Böhmit-Hydrosole in der Flugphase durch Ammoniakgas die Stabilität der in die Ammoniakphase eintauchenden Partikel deutlich erhöht werden, woraus eine gesteigerte Resistenz hinsichtlich einer möglichen Deformation resultieren würde. Neben einer Angelierung der Böhmit-Hydrosole in der Flugphase würde auch die Reduzierung der Oberflächenspannung durch oberflächenaktive Substanzen oder eine

optimierte ballistische Flugbahn zu einer Verringerung der Deformationsanfälligkeit der Partikel führen.

Neben den verfahrenstechnischen Gegebenheiten des Versuchsaufbaus spielen die Eigenschaften der verwendeten Böhmithydrosole eine maßgebliche Rolle für die Verarbeitung mit dem Strahlschneider-Verfahren. Grundvoraussetzung ist eine Fließfähigkeit der Böhmithydrosole. Ebenfalls sollte die Rheopexie der Böhmithydrosole nicht so stark ausgeprägt sein, da sich die Fluide während der Verarbeitung im Leitungssystem des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus aufgrund fehlender Scherung verfestigen können und somit kaum bzw. nicht mehr förderbar sind.

Ab Viskositäten von über ~ 1000 mPas kann es zu Deformationen der Formkörper kommen (vgl. Abb. 5-11). Bedingt durch die hohen Viskositäten wird die Ausbildung der sphärischen Form während der Flugphase stark verlangsamt. Hierdurch kann die Zeitspanne zwischen Zerteilung des Fluidstrahls bis zum Eintauchen in die wässrige Ammoniakphase nicht für die vollständige Ausbildung der sphärischen Form ausreichen. Dadurch wird beim Eintauchen in die wässrige Ammoniakphase die vorliegende ellipsoide Form geliert.

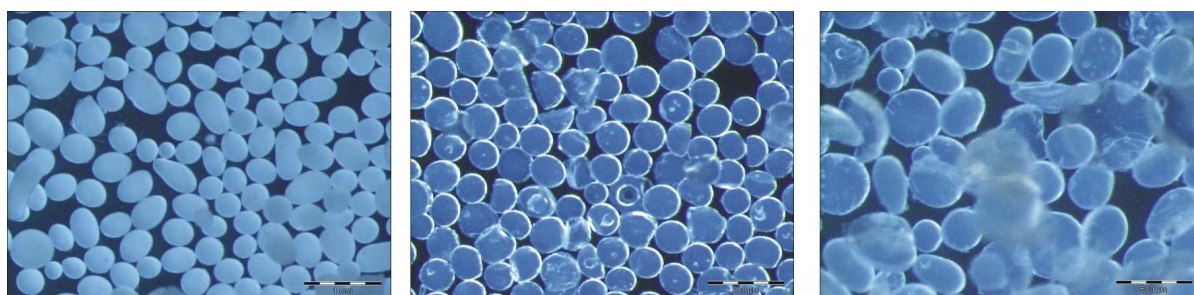


Abb. 5-11: Beispiele für deformierte Aluminiumoxidpartikel aus höher viskosen Böhmithydrosolen: links 30(PSB)-5-1,5 (vgl. Abb. 5-5), Mitte 30(DIS)-5-1,5 (vgl. Abb. 5-6) und rechts 30(HP 14)-5-1,5 (vgl. Abb. 5-7). Die Partikel wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

Diese Verarbeitungsgrenzen können ebenfalls durch eine Modifizierung des verwendeten Versuchsaufbaus verschoben werden. Die Förderung hochviskoser Fluide kann durch den Einsatz von mechanischen Pumpen und durch die Verwendung eines entsprechenden druckfesten Leitungssystems erfolgen. Aluminiumoxidpartikel, die aus hochviskosen Böhmithydrosolen hergestellt werden, können durch eine zeitliche Verlängerung der Flugphase hinsichtlich ihrer sphärischen Form verbessert werden. In anderen Anwendungen des Strahlschneider-Verfahrens wurden bereits Flugbahnen mit einer Länge von mehr als 5 m mit der entsprechend langen Flugphase realisiert [71].

Böhmithydrosole mit Viskositäten unter 1000 mPas lassen sich dagegen unter den gewählten Bedingungen problemlos zu sphärischen Aluminiumoxidformkörpern verarbeiten. Niedrige Viskositäten der Böhmithydrosole sind zwar aus verfahrenstechnischer Sicht positiv für die Verarbeitung mit dem Strahlschneider-Verfahren, allerdings muss

hierbei beachtet werden, dass niedrige Viskositäten auch die Folge sehr niedriger Böhmitpulverbeladungen sein können. Wird eine Mindestbeladung für das jeweilige Böhmit unterschritten, werden die aus dem Schneidvorgang hervorgehenden sphärischen Böhmithydrossole nicht mehr in ihrer runden Form in der wässrigen Ammoniaklösung gelieren und verlieren gänzlich ihre Form. Hierdurch resultieren nach den weiteren Verarbeitungsschritten (Alterung und Kalzinierung) undefinierte Partikel. Als Beispiel dafür sind in Abb. 5-12 Aluminiumoxidpartikel mit unterschiedlichen Böhmitpulverbeladungen, aber konstanter Salpetersäurebeladung dargestellt. Hierbei können unter den gewählten Bedingungen für Disperal HP 14 erst ab einer Böhmitpulverbeladung von 25 wt% stabile sphärische Partikel erhalten werden. Die jeweiligen unteren Beladungsgrenzen von Pural SB und Disperal liegen bei 15 wt% bzw. 20 wt%.

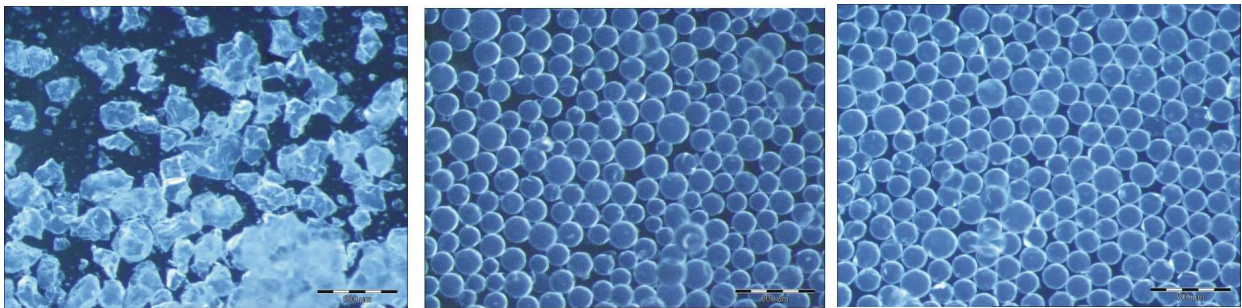


Abb. 5-12: Aluminiumoxidpartikel der Zusammensetzungen 10(HP 14)-5-1,2 (links), 25(HP 14)-5-1,2 (Mitte) und 30(HP 14)-5-1,2 (rechts), 3 h bei 550 °C kalzinert.

In Tab. 5-1 sind die möglichen oberen und unteren Grenzen für die Böhmitpulver- und Salpetersäurebeladung der Böhmithydrossole dargestellt, die sich mit dem in dieser Arbeit verwendeten inversen Strahlschneider-Verfahren zu exakt sphärischen Partikeln verarbeitet lassen. Für eine eventuelle industrielle Umsetzung sollte dabei die Böhmitpulverbeladung der Hydrossole möglichst hoch sein, um den Massendurchsatz der Aluminiumoxidkomponente pro Zeiteinheit zu maximieren. Ebenfalls sollte die Salpetersäurebeladung möglichst hoch sein, damit eine vollständige Peptisierung der Böhmit gewährleistet ist (vgl. Kap. 3.2.3). Da sich die Verarbeitungsgrenzen der einzelnen Böhmit unterscheiden, wurden als Standardwerte für eine bessere Vergleichbarkeit der präparierten Aluminiumoxidpartikel 30 wt% für die Böhmitpulverbeladung und 1,2 wt% für die Salpetersäurebeladung der Böhmithydrossole festgelegt. Diese Werte entsprechen der sinnvollen oberen Verarbeitungsgrenze für die Böhmitbeladung von Pural SB bzw. der oberen sinnvollen Beladungsgrenze der Salpetersäure von Disperal HP 14. Werden hingegen die Zusammensetzungen der Böhmithydrossole aus Tab. 5-1 und die verarbeitungstechnischen Parameter des Strahlschneider-Verfahrens nach den zuvor beschriebenen Gesichtspunkten gewählt, können sphärische Aluminiumoxidpartikel einheitlicher Größe hergestellt werden.

Tab. 5-1: Zusammensetzung der mit dem Strahlschneider-Verfahren zu verarbeitenden Böhmithydrosole. Die Sole wurden mit einer Harnstoffbeladung von 5 wt% präpariert.

Böhmit	Böhmitpulverbeladung [wt%]	Salpetersäurebeladung [wt%]
Pural SB	15 - 32,5 (30)	0,8 - 1,5 (1,2)
Disperal	20 - 45 (30)	0,7 - 1,5 (1,2)
Disperal HP 14	25 - 35 (30)	0,8 - 1,2 (1,2)
Mischungsböhmit	Σ (30)	(1,2)

() Standardwert

Die Partikel zeigen bei der normalen Handhabung keinen pulverförmigen Abrieb und weisen keine Spannungsrisse innerhalb der Aluminiumoxidformkörper auf. Beides würde eine verminderte Stabilität zur Folge haben. In Abb. 5-13 sind einige ausgewählte Beispiele kalzinierter Aluminiumoxidpartikel aufgeführt. Hierbei sind sphärische Aluminiumoxidpartikel basierend auf unterschiedlichen Zusammensetzungen aus allen drei verwendeten Böhmiten (Bild 1 - 6) und drei Aluminiumoxidpartikelchargen, die auf Mischungen der drei Böhmiten untereinander basieren (Bild 7 -9), dargestellt. Die einzelnen Bilder sind dabei nicht maßstäblich fotodokumentiert.

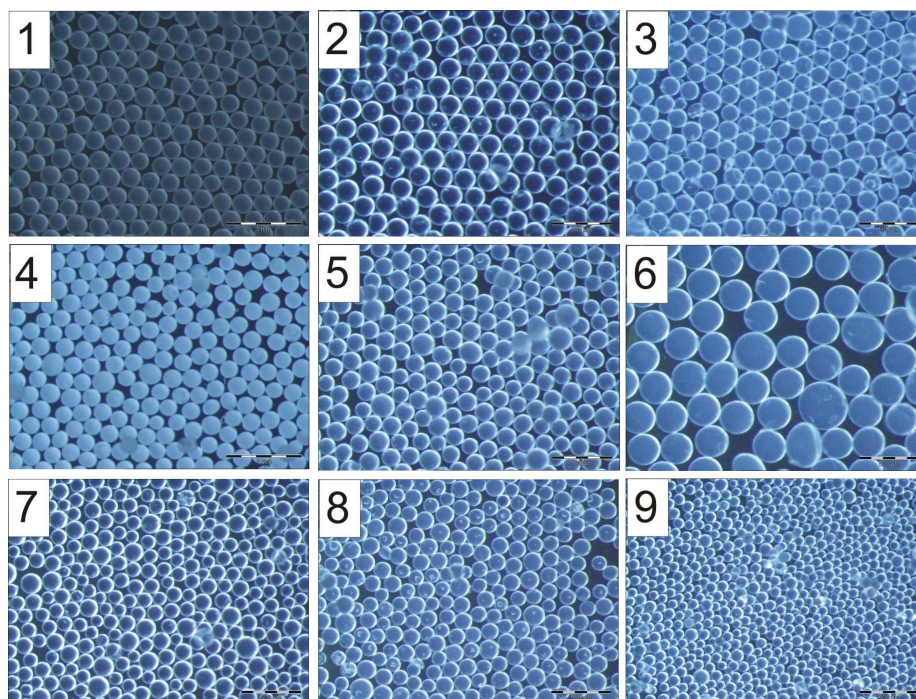


Abb. 5-13: Beispiele verschiedener Aluminiumoxidpartikel der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 (Bild 1), 30(DIS)-5-1,2 (Bild 2), 30(HP 14)-5-1,2 (Bild 3), 30(PSB)-5-0,8 (Bild 4), 30(DIS)-5-0,75 (Bild 5), 35(HP 14)-5-1,2 (Bild 6), 15(PSB)15(DIS)-5-1,2 (Bild 7), 10(HP 14)20(PSB)-5-1,2 (Bild 8), 20(HP 14)10(PSB)-5-1,2 (Bild 9), 3 h bei 550 °C kalzinert.

Neben einer optimalen sphärischen Form in Kombination mit einer einheitlichen Partikelgrößenverteilung sollten die Böhmithydrosole einen möglichst langen Verarbeitungszeitraum aufweisen. Als sehr nützliches Kriterium erweisen sich die in Kap. 5.1 ermittelten Viskositätsverläufe der präparierten Böhmithydrosole. Beispielsweise lässt sich das Böhmithydrosol der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 über mehrere Stunden sehr gut verarbeiten und führt zu einheitlichen sphärischen Aluminiumoxidpartikeln (vgl. Abb. 5-10). Die Viskosität dieses Sols liegt dabei mindestens 2 h unter 500 mPas (vgl. Abb. 5-5). Dagegen besitzen Böhmithydrosole wie beispielsweise 30(PSB)-5-1,5 eine deutlich kürzere Verarbeitungsdauer von nur wenigen Minuten. Auch dieses Verhalten kann mit dem entsprechenden Viskositätsverlauf erklärt werden (vgl. Abb. 5-5), da dieses Böhmithydrosol nach nur 40 min eine Viskosität von über 1500 mPas aufweist und somit bis zu diesem Zeitpunkt erschwert und ab diesem Zeitpunkt teilweise gar nicht mehr verarbeitet werden kann. Allgemein lassen sich die Verarbeitungszeiträume aus den jeweiligen Viskositätsverläufen der entsprechenden Böhmithydrosolzusammensetzung ableiten. Allgemein lassen sich mit dem in dieser Arbeit verwendeten Strahlschneider-Verfahren Böhmithydrosole mit einer Viskosität bis zu 1500 mPas zu sphärischen Aluminiumoxidpartikeln verarbeiten. Bei klassischen Ölformungsprozessen liegt die verarbeitbare Viskosität der verwendeten Böhmithydrosole bevorzugt unter 200 mPas. Somit stellt das Strahlschneider-Verfahren mit der Möglichkeit, hochviskose Fluide zu verarbeiten, eine erhebliche Erweiterung im Bereich der Herstellungsmethoden sphärischer Aluminiumoxidpartikel dar, da es hinsichtlich der Böhmithydrosolzusammensetzung wesentlich mehr Möglichkeiten und Variationen bietet. Zudem ermöglicht das Strahlschneider-Verfahren die Herstellung von Partikeln mit geringeren Durchmessern trotz hoher Massendurchsätze und ist damit anderen Abtropf-Verfahren deutlich überlegen.

5.2.2 Einfaches Abtropfverfahren

Da mit dem in dieser Arbeit verwendeten Strahlschneider-Verfahren keine sphärischen Partikel mit einem Durchmesser größer 500 μm hergestellt werden können, wurde für die Herstellung entsprechend großer Aluminiumoxidpartikel zusätzlich ein Ölformungsprozess mit einer einfachen Abtropfvorrichtung verwendet. Neben einer Erweiterung des Größenspektrums lässt sich zusätzlich ein Vergleich mit kommerziellen sphärischen Partikeln der Firma Sasol Germany ($\varnothing = 942 \mu\text{m}$) durchführen. Für die Präparation der Aluminiumoxidpartikel wurden hierfür Böhmithydrosole der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 1,2 wt% Salpetersäure und 5 wt% Harnstoff verwendet.

Es stellte sich erwartungsgemäß heraus, dass das einfache Abtropfverfahren nicht in der Lage ist, mittel- bis hochviskose Fluide zu sphärischen Partikeln zu verarbeiten (vgl.

Kap. 3.3.2), da sich kein diskreter Partikel von der Kanülenspitze ablösen lässt bzw. sich während der Fallzeit keine sphärische Form ausbildet. So nimmt die Qualität der Partikelrundheit beispielsweise bei 30(PSB)-5-1,2 kontinuierlich mit steigender Viskosität ab. Die Verarbeitungsdauer wurde in diesem Fall auf ca. 60 - 90 min bzw. bei den anderen Böhmithydrosolen entsprechend der Partikelqualität in Abhängigkeit der zeitlichen Viskositätsentwicklung verkürzt. So konnte zum Beispiel 30(HP 14)-5-1,2 nur wenige Minuten verarbeitet werden (vgl. Abb. 5-7). Zudem war es mit dem verwendeten einfachen Abtropfverfahren nicht möglich, das extrem niedrig viskose Böhmithydrosol der Zusammensetzung 30(DIS)-5-1,2 ($\eta < 10$ mPas) zu sphärischen Partikeln zu verarbeiten. Es konnten zwar sphärische Partikel in der Decanolphase beobachtet werden, allerdings erfolgte eine Stauchung der Hydrosolpartikel auf der Phasengrenzfläche zwischen dem organischen Decanol und der wässrigen Ammoniakphase. Dadurch wurden flache, diskusartige Formkörper in der wässrigen Ammoniaklösung geliert. Da dieses Phänomen beispielsweise bei 30(PSB)-5-1,2 nicht zu beobachten ist, wurde dieses Verhalten auf die leicht höhere Viskosität (100 – 200 mPas) zurückgeführt. Aus diesem Grund wurde für Disperal eine Böhmithydrosolzusammensetzung von 30(DIS)-5-1,5 gewählt. Dieses weist eine höhere Viskosität auf und lässt sich einen begrenzten Zeitraum zu sphärischen Partikeln verarbeiten. In Abb. 5-14 sind Aluminiumoxidpartikel der Zusammensetzungen 30(PSB)-5-1,2, 30(DIS)-5-1,5 und 30(HP 14)-5-1,2 dargestellt. Diese Partikel sind ebenfalls frei von pulverförmigem Abrieb und weisen keine Spannungsrisse innerhalb der Aluminiumoxidpartikel auf. Sie erlauben damit einen Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Aluminiumoxidpartikeln.

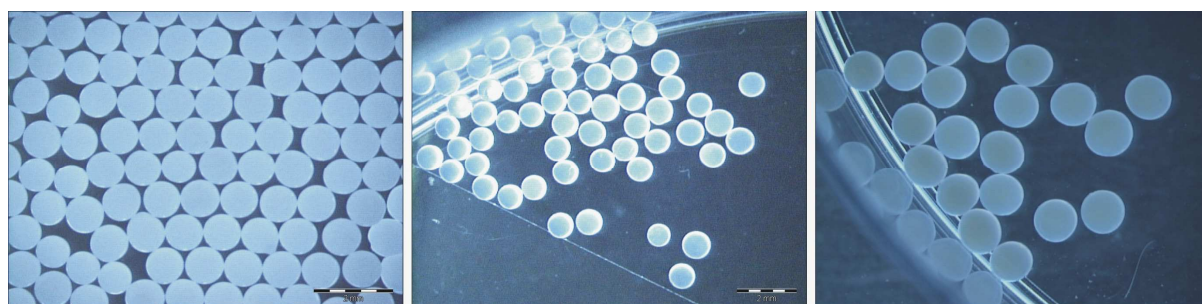


Abb. 5-14: Aluminiumoxidpartikel der Zusammensetzung 947 μ m-30(PSB)-5-1,2 (links), 876 μ m-30(DIS)-5-1,5 (Mitte) und 1376 μ m-30(HP 14)-5-1,2 (rechts), hergestellt mit der einfachen Abtropfvorrichtung und 3 h bei 550 °C kalziniert.

Ebenso war es mit dem einfachen Abtropfverfahren möglich, die in Abb. 5-15 dargestellten Aluminiumoxidpartikel herzustellen, deren Böhmithydrosole aus Mischungen von Pural SB und Disperal HP 14 bestehen.

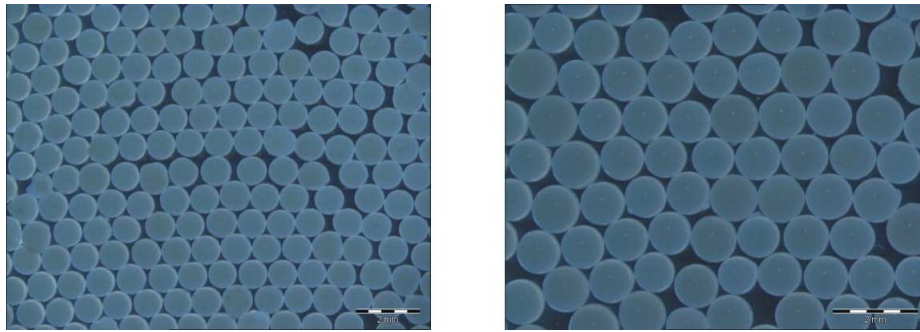


Abb. 5-15: Aluminiumoxidpartikel der Zusammensetzung 918 μ m-20(HP 14)10(PSB)-5-1,2 (links) und 1054 μ m-10(HP 14)20(PSB)-5-1,2 (rechts), hergestellt mit der einfachen Abtropfvorrichtung und 3 h bei 550 °C kalziniert.

Es können mit der in dieser Arbeit verwendeten einfachen Abtropfvorrichtung Partikelgrößen im Bereich von ca. 0,8 bis 2 mm hergestellt werden. Dieser Partikelgrößenbereich entspricht denen anderer bereits beschriebenen Abtropfverfahren zur sphärischen Aluminiumoxidpartikelherstellung [94, 153, 154].

5.3 Eigenschaften der sphärischen γ -Al₂O₃-Trägermaterialien

Formkörperkatalysatoren besitzen allgemein hohe Anforderungen an ihre geometrische Form, Größe, Stabilität sowie an die verwendeten Materialien.

5.3.1 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung ist eine einfach zugängliche Messgröße, die eine sehr gute Übersicht über die Einheitlichkeit von Partikelscharen vermittelt. Hierbei steigt die Güte der betrachteten Partikelgruppen mit der Steilheit der Verteilungssummenkurve bzw. mit abnehmender Breite der Verteilungsdichtekurve.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden kalzinierte Aluminiumoxidpartikel fotodokumentiert und hinsichtlich ihres Durchmessers vermessen (vgl. Kap. 4.3). Es zeigte sich, dass die gewählten Standardbedingungen für die Böhmydrosolzusammensetzung (30 wt% Böhmitpulver, 1,2 wt% Salpetersäure und 5 wt% Harnstoff) bei den drei verwendeten Böhmiten in Kombination mit dem Strahlschneider-Verfahren zu sehr einheitlichen Aluminiumoxidpartikeln führen. In Abb. 5-16 sind hierfür beispielhaft Verteilungssummen- und Verteilungsdichtekurven der in Abb. 5-13 gezeigten Bilder 1 bis 3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verwendung unterschiedlicher Böhmiten keine Veränderung der hohen Partikelqualität nach sich zieht, da die entsprechenden Verteilungssummenkurven eine große Steilheit bzw. die Verteilungsdichtekurven eine enge

Breite aufweisen. Es werden ähnlich gute Ergebnisse für andere Böhmithydrosolzusammensetzungen gefunden.

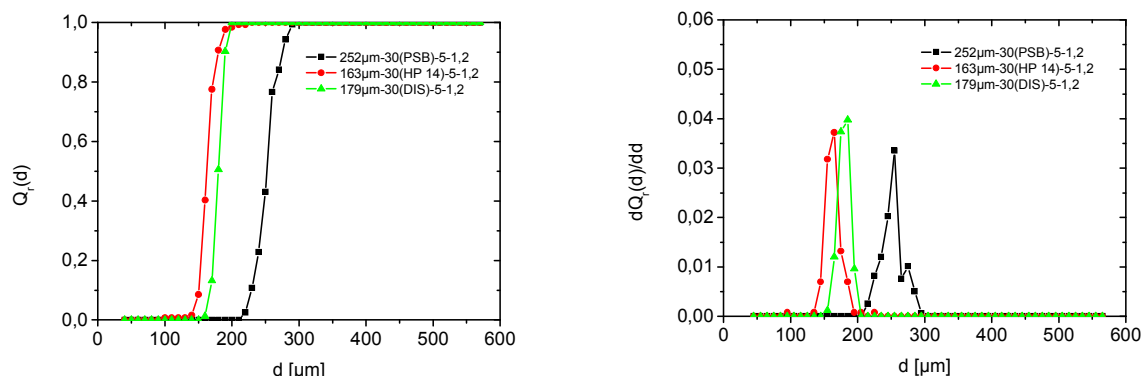


Abb. 5-16: Verteilungssummen- (links) und Verteilungsdichtekurven von Aluminiumoxidpartikeln der Zusammensetzung 252 μm -30(PSB)-5-1,2, 163 μm -30(HP 14)-5-1,2 und 179 μm -30(DIS)-5-1,2 (rechts), 3 h bei 550 °C kalziniert.

Neben der Verarbeitung unterschiedlicher Böhmithydrosolzusammensetzungen zu einheitlichen sphärischen Aluminiumoxidpartikeln ist es mit dem Strahlschneider-Verfahren möglich, diese Hydrosole im angestrebten Größenbereich von 100 - 350 μm zu monodispersen Partikeln zu verarbeiten. Zur Dokumentation der herstellbaren Partikelgrößen sind hierfür in Abb. 5-17 beispielhaft Aluminiumoxidpartikel mit den mittleren Durchmessern von 113 μm , 154 μm und 282 μm dargestellt.

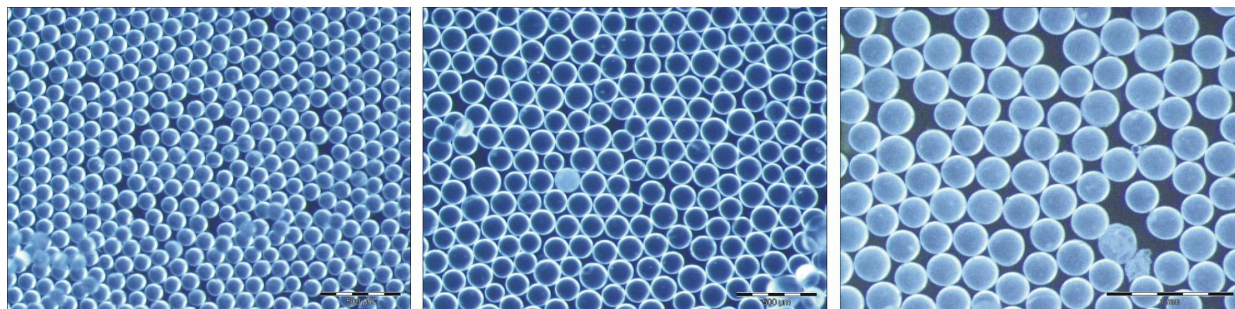


Abb. 5-17: Aluminiumoxidpartikel der Zusammensetzung 113 μm -30(DIS)-5-1,2 (links), 154 μm -30(DIS)-5-1,2 (Mitte) und 282 μm -(PSB)-5-1,2 (rechts), 3 h bei 550 °C kalziniert.

Die entsprechenden Verteilungssummen- und Verteilungsdichtekurven sind Abb. 5-18 zu entnehmen. Die Verteilungssummenkurven zeigen ebenfalls alle einen steilen Anstieg bzw. eine geringe Breite in den Verteilungsdichtekurven. Es ist zwar eine leichte Verbreiterung der Verteilungsdichtekurven mit zunehmendem mittleren Partikeldurchmesser zu erkennen, aber die prozentuale Standardabweichung um den gemessenen Mittelwert bleibt konstant bei ungefähr $\pm 10 \%$.

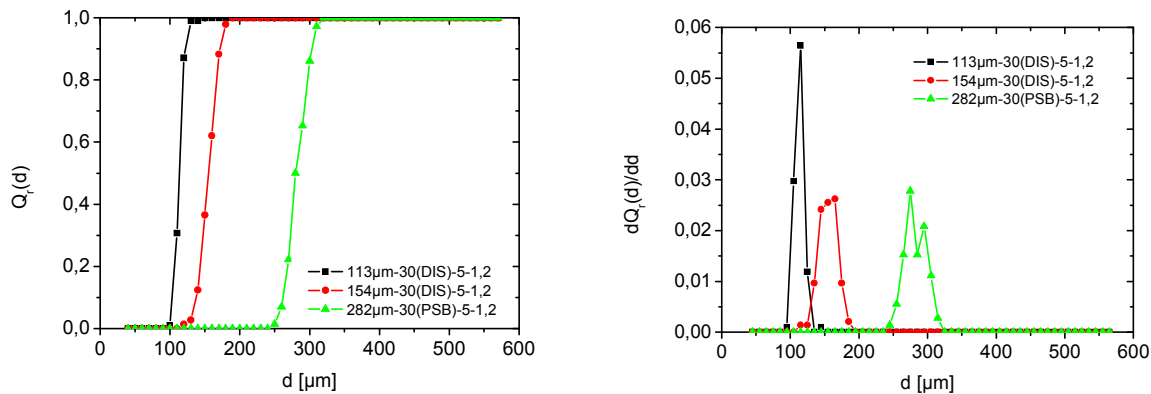


Abb. 5-18: Verteilungssummen- (links) und Verteilungsdichtekurven (rechts) von Aluminiumoxidpartikeln der Zusammensetzung 113μm-30(DIS)-5-1,2, 154μm-30(DIS)-5-1,2 und 282μm-(PSB)-5-1,2, 3 h bei 550 °C kalziniert.

Werden die oben beschriebenen Parameter für die Böhmithydrosolzusammensetzung und die Verarbeitung der Sole eingehalten, ist das gewählte Strahlschneider-Verfahren unter Verwendung von Böhmithydrosolen bestens für die Herstellung von monodispersen Aluminiumoxidpartikeln im Größenbereich zwischen 100 - 350 μm geeignet.

5.3.1.1 Schrumpfungsverhalten

Da zur Kugelbildung Böhmithydrosole verwendet wurden, die nach der Verarbeitung mit dem Strahlschneider-Verfahren zum fertigen γ -Al₂O₃-Formkörper durch Trocknung und Kalzinierung deutlich an Volumen verloren haben, wurde das Schrumpfungsverhalten der verwendeten Böhmithydrosole untersucht. Dazu wurden zum einen der Gewichtsanteil an verwendetem Böhmitpulver bei gleichbleibendem Salpetersäurenanteil und zum anderen der Salpetersäurenanteil bei gleichbleibendem Böhmitanteil variiert. Die genauen Zusammensetzungen der untersuchten Böhmithydrosole sind in Tab. 5-2 dargestellt.

Tab. 5-2: Zusammensetzungen der im Schrumpfungsverhalten untersuchten Böhmithydrosole

Böhmit	Böhmitpulvermenge [wt%]*	Salpetersäuremenge [wt%]**	Harnstoffbeladung [wt%]
Pural SB	20 – 30	0,8 - 1,2	5
Disperal	20 – 40	0,75 -1,5	5
Disperal HP 14	25 – 35	0,875 und 1,2	5

* mit 1,2 wt% HNO₃ ** mit 30 wt% Böhmitpulver

Die hergestellten sphärischen Partikel wurden nach der Alterung im wässrigen Ammoniak, nach dem Trocknen und nach der Kalzinierung (3 h bei 550 °C) fotodokumentiert und hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung vermessen. Als Beispiel dieser Versuchsreihe sind in Abb. 5-19 gealterte, getrocknete und kalzinierte Aluminiumoxidpartikel der Zusammensetzung 30(PSB)-5-0,8 dargestellt.

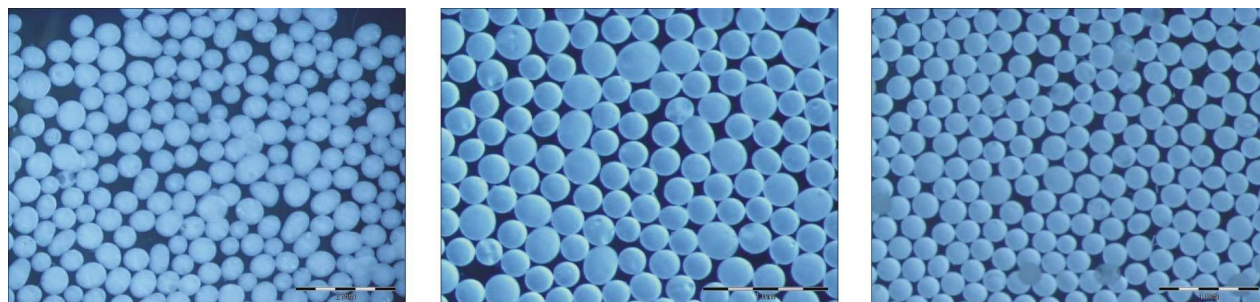


Abb. 5-19: Gealterte (links), getrocknete (Mitte) und unter Standardbedingungen kalzinierte Aluminiumoxidpartikel aus 30(PSB)-5-0,8. Die Bilder sind nicht maßstäblich dargestellt.

Abb. 5-20 zeigt die Verteilungssummen- und Verteilungsdichtekurven der in Abb. 5-19 dargestellten Partikel. Aus den Kurvenverläufen lässt sich ablesen, dass der Volumenverlust der Aluminiumoxidpartikel hauptsächlich während der Trocknung erfolgt und die Kalzinierung kaum noch einen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Der Durchmesser nimmt dabei von anfangs 483 μm auf 247 μm nach dem Trocknen bzw. nach dem Kalzinieren auf 240 μm ab.

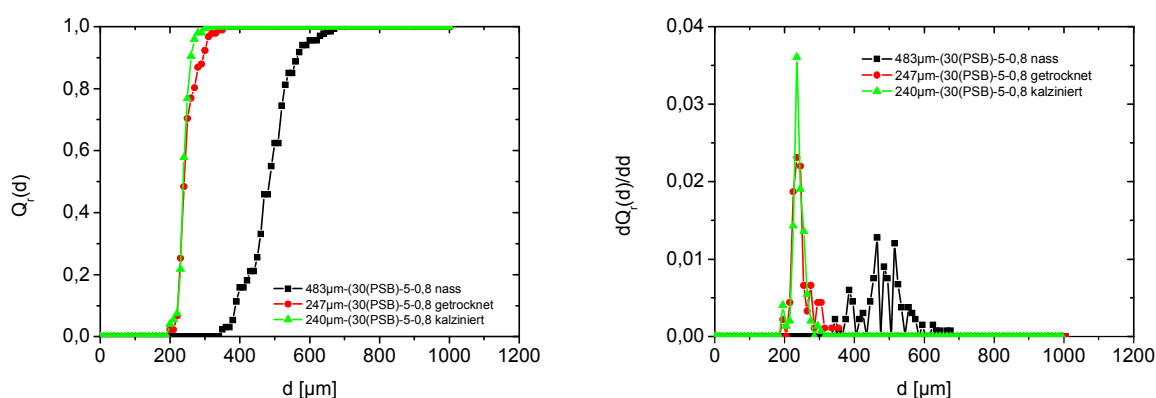


Abb. 5-20: Verteilungssummen- (links) und Verteilungsdichtekurve (rechts) der in Abb. 5-19 dargestellten Aluminiumoxidpartikel

Dieser geringe Unterschied zwischen getrockneten und kalzinierten Partikeln kann im Verhältnis zum ursprünglichen Durchmesser vernachlässigt werden. Somit kann das Schrumpfungsverhalten der Böhmyhydrosole anschaulich aus dem Verhältnis des Durchmessers der gealterten Aluminiumoxidkugeln zu den kalzinierten Aluminiumoxid-

partikeln dargestellt werden (vgl. Gl. 5-1). S_K entspricht hierbei dem prozentualen Durchmesser der kalzinierten Partikel bezogen auf den Durchmesser der gealterten Böhmitpartikel.

$$S_K = \frac{\varnothing_{\text{kalzinierte Partikel}}}{\varnothing_{\text{gealterte Partikel}}} 100 \quad \text{Gl. 5-1}$$

Bei der Variierung der Salpetersäurebeladung wurden die in Abb. 5-21 dargestellten Werte für S_K für die untersuchten Böhmithydrosolen ermittelt. Hierbei unterscheiden sich die verwendeten Böhmitse sehr deutlich untereinander, zeigen aber keine Abhängigkeit hinsichtlich der Salpetersäurebeladung. Die jeweiligen Werte für S_K der Böhmitse liegen gemittelt für Disperal HP 14 bei 67,5 % \pm 1,5 %, für Pural SB bei 52,6 % \pm 1,8 % und für Disperal bei 44,6 % \pm 1,8 %. Diese unterschiedliche Ausprägung des Schrumpfungsverhaltens steht in Relation zu den entsprechenden Porenvolumina der einzelnen Böhmitse. Dabei verzeichnet Disperal HP 14 mit dem größten Porenvolumen von ca. 1,08 ml g⁻¹ den geringsten und Disperal mit dem kleinsten Porenvolumen von 0,44 ml g⁻¹ den größten Volumenverlust.

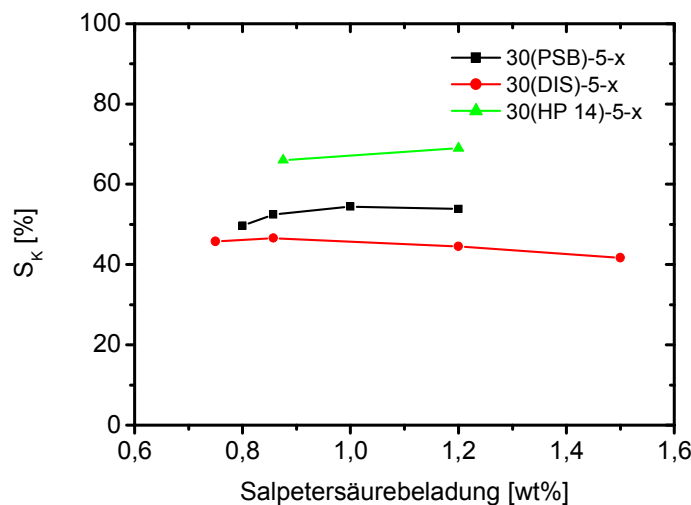


Abb. 5-21: S_K -Werte für Aluminiumoxidpartikel, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und x wt% Salpetersäure hergestellt wurden. Die Aluminiumoxidpartikel wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

Dagegen kann bei der Veränderung der Menge an Böhmit im Sol eine verstärkte Volumenabnahme mit sinkender Böhmitpulverbeladung beobachtet werden (Abb. 5-22). Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt für Sole mit einer Böhmitpulverbeladung kleiner als 25 wt%. Werden für die Herstellung von Aluminiumoxidpartikeln Mischungen aus verschiedenen Böhmitpulvern verwendet, entspricht der Volumenverlust der resultierenden Partikel dem anteiligen Volumenverlust der Einzelkomponenten. Als

Beispiel hierfür ist in Abb. 5-23 das Schrumpfungsverhalten von Mischungen aus Pural SB und Disperal HP 14 im Vergleich zu den entsprechenden reinen Böhmiten dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass mit steigender Disperal HP 14-Beladung der Volumenverlust der Aluminiumoxidpartikel anteilig der gewählten Zusammensetzungen verringert wird.

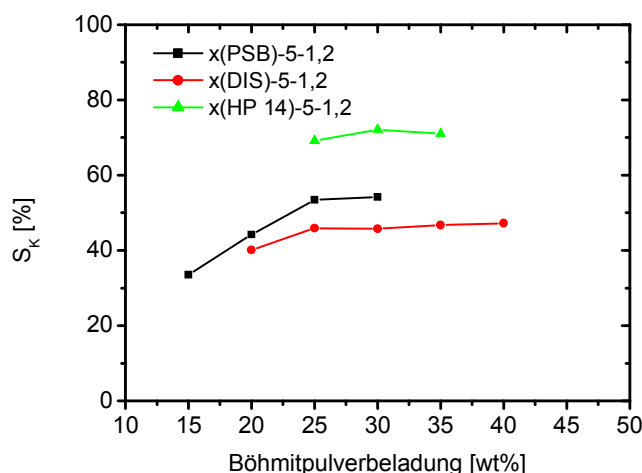


Abb. 5-22: S_K -Werte für Aluminiumoxidpartikel, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung x wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure hergestellt wurden. Die Aluminiumoxidpartikel wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

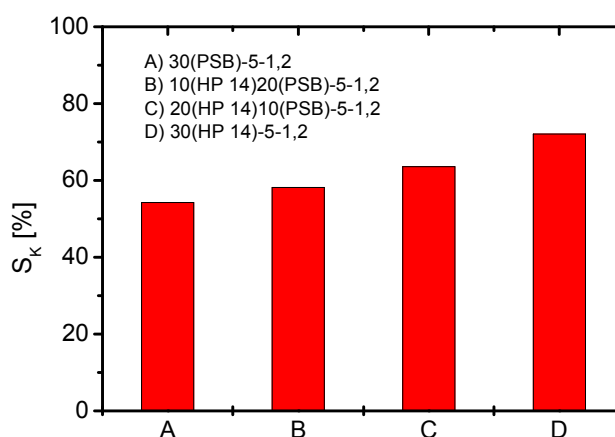


Abb. 5-23: S_K -Werte für Aluminiumoxidpartikel, die aus Mischungsböhmiten der Zusammensetzung 10(HP 14)20(PSB)-5-1,2 bzw. 20(HP 14)10(PSB)-5-1,2 hergestellt wurden. Die Aluminiumoxidpartikel wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

Allgemein zeigt sich das Schrumpfungsverhalten abhängig vom Porenvolumen der verwendeten Böhmiten und von der Böhmitpulverbeladung bzw. Zusammensetzung der Böhmithydrosolen. Das Schrumpfungsverhalten muss neben den verfahrenstechnischen

Einstellungen des Strahlschneider-Verfahrens bei der Herstellung gewünschter Partikelgrößen berücksichtigt werden bzw. kann dazu auch gezielt eingesetzt werden.

5.3.2 Mechanische Eigenschaften

Bei der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurde die Abriebfestigkeit und Bruchfestigkeit verschiedener Kugelchargen bestimmt.

5.3.2.1 Abriebfestigkeit

Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgte in einem herkömmlichen 1 l Dreihalskolben der mit einem mechanischen Rührwerk versehen war (Kap. 4.4.2). Es wurden hierbei Aluminiumoxidkugeln getestet, die mit dem Strahlschneider-Verfahren und mit der einfachen Abtropfvorrichtung hergestellt worden sind. Daneben wurden kommerzielle Aluminiumoxidkugeln (Fa. Sasol Germany GmbH) eingesetzt. In Abb. 5-24 sind die jeweiligen Kugelchargen vor dem Abriebtest dargestellt.

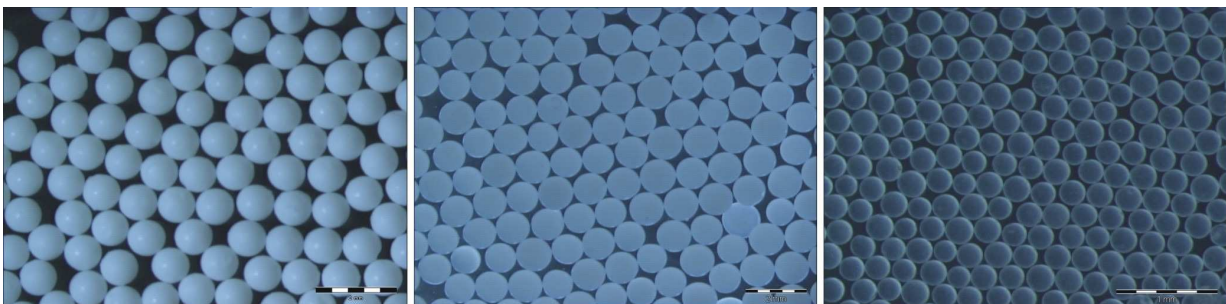


Abb. 5-24: Verwendete Kugelchargen im Abriebtest: kommerziell erworbene Aluminiumoxidkugeln (Fa. Sasol Germany GmbH) $\varnothing = 942 \mu\text{m}$ (links), mit der einfachen Abtropfvorrichtung hergestellte $1088\mu\text{m}$ -30(PSB)-5-1,2 Aluminiumoxidkugeln (Mitte) und mit dem Strahlschneider-Verfahren hergestellte $252\mu\text{m}$ -30(PSB)-5-1,2 Aluminiumoxidkugeln (rechts). Die selbsthergestellten Aluminiumoxidpartikel wurden 3 h bei 550°C kalziniert.

Der ermittelte zeitliche Verlauf des Abriebs der drei Kugelchargen kann Abb. 5-25 entnommen werden. Die Versuchsergebnisse zeigen eine lineare Abhängigkeit des gemessenen Abriebs von der Zeit. Somit kann die Steigung der Regressionsgeraden als Kriterium der Abriebfestigkeit verwendet werden. Hierbei sind die Steigungen der $252\mu\text{m}$ -30(PSB)-5-1,2 Aluminiumoxidkugeln mit $0,0005 \text{ g h}^{-1}$ und der $1088\mu\text{m}$ -30(PSB)-5-1,2 Aluminiumoxidkugeln mit $0,0012 \text{ g h}^{-1}$ deutlich kleiner als die Steigung von $0,003 \text{ g h}^{-1}$ der kommerziell erworbenen Aluminiumoxidkugeln. Die selbsthergestellten

Aluminiumoxidkugeln wurden mit identischen Solzusammensetzungen präpariert. Aus dem deutlich geringeren Abrieb der kleineren Aluminiumoxidkugeln lässt sich schlussfolgern, dass sich hierbei ein sinkender Durchmesser positiv auf die Abriebfestigkeit auswirkt.

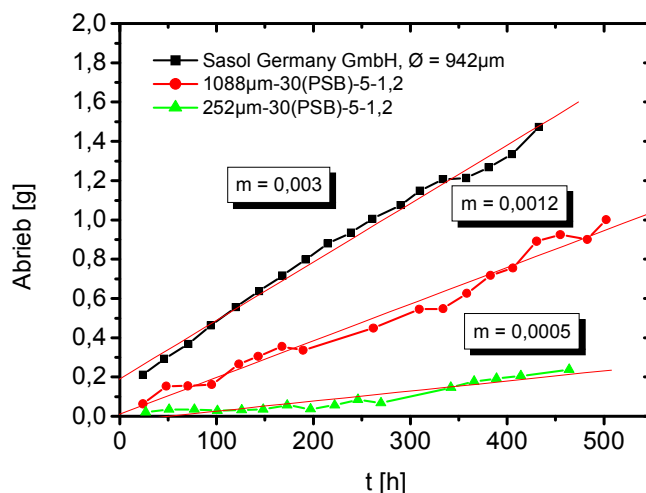


Abb. 5-25: Gemessener Abrieb der in Abb. 5-24 dargestellten Kugelchargen und die Steigung m der jeweiligen Regressionsgeraden

Kugeln mit einem kleineren Durchmesser besitzen bei gleicher Masse eine größere Oberfläche, was zu einer Erhöhung des Abriebes führen sollte. Aber die Masse der Aluminiumoxidkugeln ist dabei wesentlich geringer und somit sind die Beträge für den Impuls und die kinetische Energie der Partikel bei gleicher Rührgeschwindigkeit im Versuchssystem ebenfalls deutlich kleiner. Dieses führt zu einer Reduzierung des Abriebes bei Kollisionen untereinander bzw. mit Objekten innerhalb des gerührten Systems. Die Aluminiumoxidkugeln wurden nach Beendigung der Versuche fotodokumentiert und ihr Durchmesser bestimmt (vgl. Abb. 5-26).

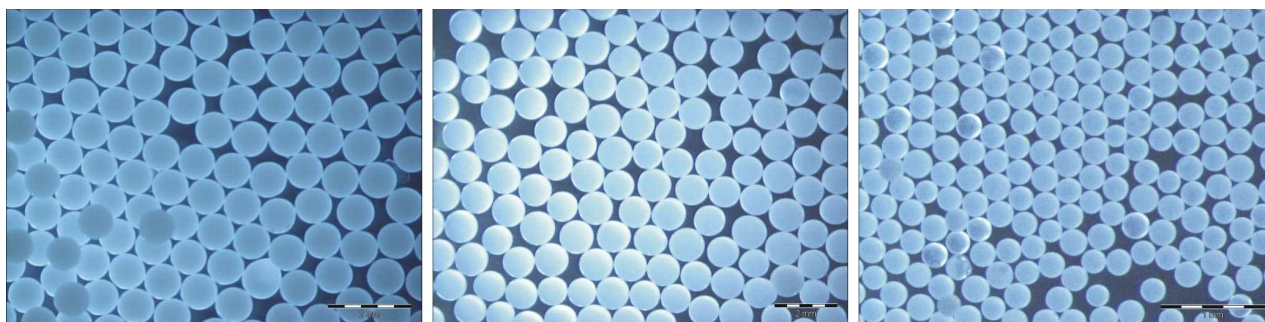


Abb. 5-26: Kugelchargen aus Abb. 5-24 nach dem Abriebtest: kommerziell erworbene Aluminiumoxidkugeln (Fa. Sasol Germany GmbH; Ø = 890 µm) (links), mit der einfachen Abtropfvorrichtung 1042 µm-30(PSB)-5-1,2 (Mitte) und mit dem Strahlschneider-Verfahren 252 µm-30(PSB)-5-1,2 hergestellte Aluminiumoxidkugeln (rechts). Die selbsthergestellten Aluminiumoxidpartikel wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

Mit Hilfe der ermittelten Durchmesser wurde das entsprechende Volumen der Partikel berechnet. Der prozentuale Volumenverlust kann aus der Differenz der Volumina vor und nach dem Abriebtest ermittelt werden. Die jeweiligen Volumen- und Massenverluste sind in Abb. 5-27 dargestellt. Es zeigt sich dabei eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse, die gleichzeitig auf eine einheitliche Dichteverteilung innerhalb der Aluminiumoxidkugeln schließen lässt.

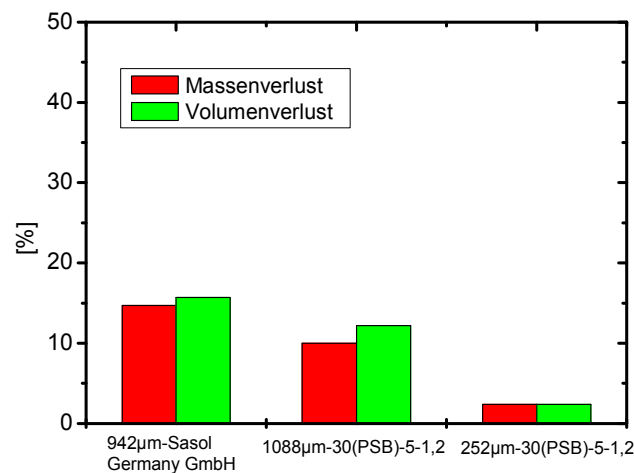


Abb. 5-27: Vergleich zwischen Volumenverlust und Massenverlust nach dem Abriebtest

5.3.2.2 Bruchfestigkeit

Die Untersuchung der Bruchfestigkeit erfolgte in einer selbst konstruierten Prüfvorrichtung (Abb. 4-9). Da Partikel mit einem Durchmesser kleiner 0,6 mm mit dieser Apparatur nicht vermessen werden können, wurden nur sphärische Aluminiumoxidpartikel untersucht, die mit der einfachen Abtropfvorrichtung hergestellt wurden. Die zur Herstellung verwendeten Böhmithydrosole hatten eine Zusammensetzung von 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure bzw. 1,5 wt% bei Disperal. Die Kugeln wurden 3 h bei 550 °C kalziniert. Zusätzlich wurden die kommerziell erworbenen Al_2O_3 -Kugeln ($\varnothing = 942 \mu\text{m}$, Fa. Sasol Germany GmbH) hinsichtlich ihrer Bruchfestigkeit getestet. Zur Bestimmung des Größeneinflusses auf die Bruchfestigkeit wurden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln im Bereich zwischen 800 – 1700 μm verwendet und mit Hilfe der Prüfvorrichtung vermessen. Es wurde ein Böhmithydrozol der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 zur Herstellung der Kugelchargen verwendet. Einige Kugelchargen sind beispielhaft in Abb. 5-28 dargestellt. Die untersuchten Kugelchargen wiesen einen für Metalloxide typischen Spröbruch [150] und keine mit der Prüfvorrichtung erkennbare elastische Verformung auf. Es zeigte sich, dass die Bruchfestigkeit in dem untersuchten Größenbereich annähernd linear mit zunehmendem Kugeldurchmesser steigt

(Abb. 5-29). Hierbei beträgt die Bruchfestigkeit der Aluminiumoxidkugeln bei 810 μm 31 N Kugel^{-1} und steigt auf 78 N Kugel^{-1} bei einem Durchmesser von 1664 μm an.

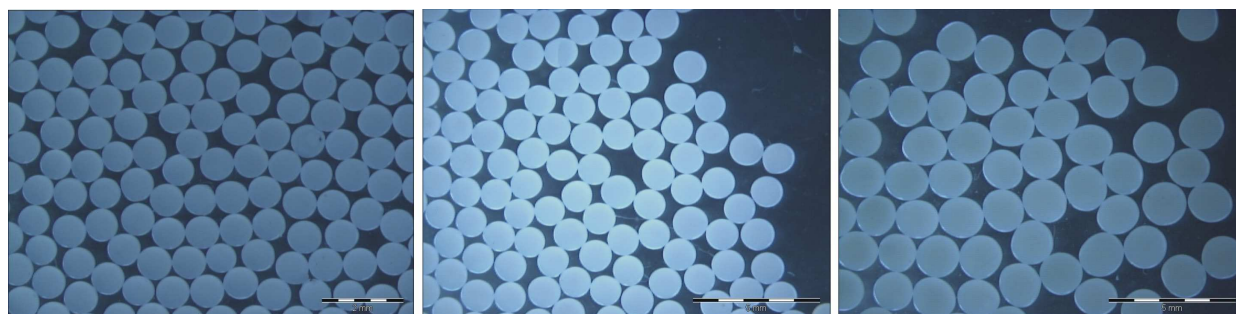


Abb. 5-28: Beispiele verschieden großer Aluminiumoxidkugeln der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2: $\varnothing = 810 \mu\text{m}$ (links), $\varnothing = 1149 \mu\text{m}$ (Mitte) und $\varnothing = 1664 \mu\text{m}$ (rechts), 3 h bei 550 °C kalziniert.

Ein proportionaler Anstieg der Bruchfestigkeit mit steigendem Durchmesser ist aus der Literatur bekannt und wurde in diesem Größenbereich u. a. für Aluminiumoxidkugeln beschrieben, die aus aluminiumorganischen Böhmitsolen hergestellt wurden [95].

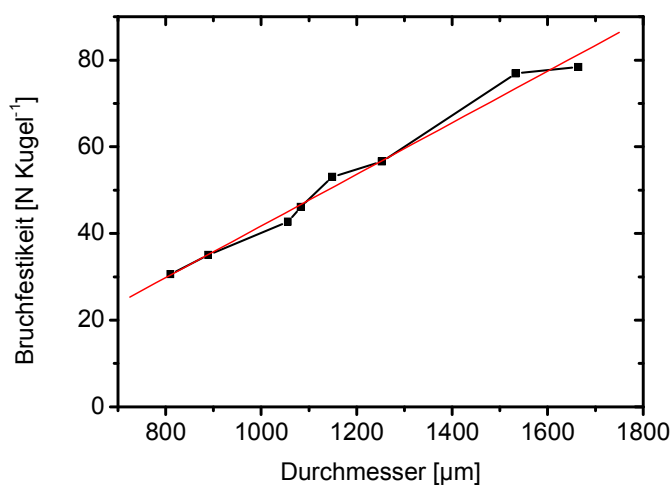


Abb. 5-29: Mittelwerte der Bruchfestigkeiten in Abhängigkeit der Kugelgröße im Bereich von 800 - 1700 μm . Die Kugeln wurden aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 hergestellt und 3 h bei 550 °C kalziniert.

Werden die in Abb. 5-29 gezeigten Bruchfestigkeiten auf den entsprechenden Durchmesser normiert, ergeben sich die in Abb. 5-30 dargestellten Bruchfestigkeiten in N mm^{-1} . Die Werte liegen zwischen 38 und 50 N mm^{-1} und haben einen Mittelwert von $43,6 \pm 4,3 \text{ N mm}^{-1}$. Hieraus wird ebenfalls deutlich, dass die normierte Bruchfestigkeit im untersuchten Größenbereich annähernd konstant ist.

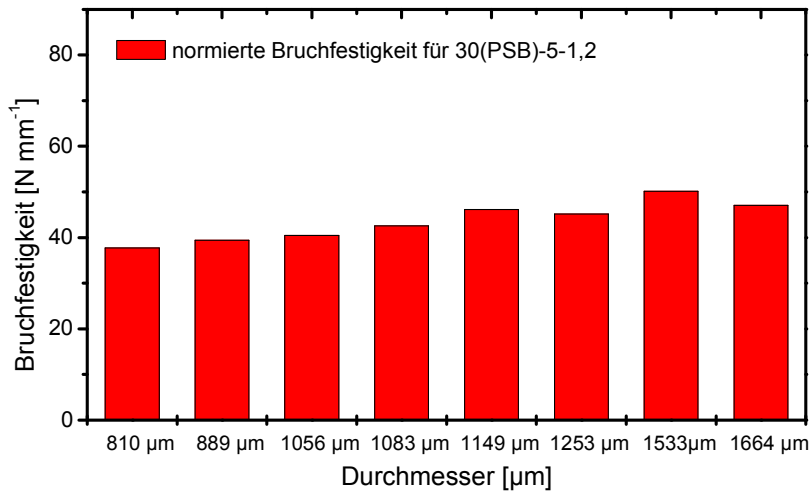


Abb. 5-30: Normierte Bruchfestigkeiten der in Abb. 5-29 gezeigten Kugelchargen

Disperal HP 14 und Disperal zeigten bei den Bruchtests ebenfalls einen Sprödbbruch und ergaben analog der Vorgehensweise für Pural SB die in Abb. 5-31 dargestellten gemittelten und normierten Bruchfestigkeiten. Die ermittelten Bruchfestigkeiten entsprechen den Erwartungen, dass das hochporöse Disperal HP 14 eine wesentlich geringere Bruchfestigkeit aufweist als Pural SB und Disperal. Zudem nimmt die Bruchfestigkeit mit steigender Primärpartikelgröße ab, was ebenfalls den Erwartungen entspricht, da kleinere Primärkristallite mehr Kontaktpunkte pro Volumen im Festkörper aufweisen [156] und so zu einer höheren Festigkeit führen.

Zur Untersuchung der Bruchfestigkeit von Mischungsbohmiten wurden exemplarisch Aluminiumoxidkugeln aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 10(HP14)20(PSB)-5-1,2 und 20(HP14)10(PSB)-5-1,2 hergestellt und hinsichtlich ihrer Bruchfestigkeit untersucht. Die ermittelten Werte sind in Abb. 5-31 dargestellt und zeigen einen eindeutigen Bruchfestigkeitsanstieg mit zunehmender Pural SB-Beladung. Dieser Trend lässt sich ebenfalls durch sinkende Porosität auf Grund des steigenden Pural SB-Anteils und durch die verstärkende Wirkung kleinerer Primärkristallite innerhalb geformter Körper erklären. Zur besseren Einordnung der Bruchfestigkeiten sind in Tab. 5-3 einige ausgewählte Literaturwerte aufgeführt. Es sollte hierbei darauf hingewiesen werden, dass unterschiedliche Testparameter wie Partikelgröße, Temperatur, Feuchtigkeit und Eigenschaften der Testvorrichtung das Ergebnis beeinflussen können.

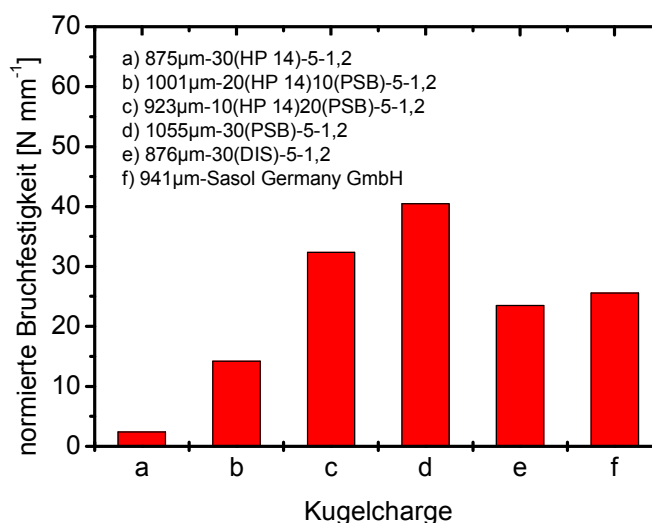


Abb. 5-31: Mittelwerte der normierten Bruchfestigkeiten verschiedener Kugelchargen

Es zeigt sich dennoch, dass die verwendeten Böhmithydrossole nach ihrer Verarbeitung zu sphärischen Aluminiumoxidpartikeln im beschriebenen Bereich der Bruchfestigkeiten von anderen Aluminiumoxidformkörpern liegen. Die ermittelte abnehmende Bruchfestigkeit bei zunehmendem Porenvolumen ist ebenfalls aus der Literatur bekannt [94].

Tab. 5-3: Vergleich normierter Bruchfestigkeiten verschiedener Aluminiumoxidgebilde aus dieser Arbeit mit bisher in der Literatur beschriebenen Werten

Typ	Durchmesser [µm]	Porenvolumen [ml g ⁻¹]	Bruchfestigkeit [N mm ⁻¹]	Quelle
30(PSB)-5-1,2	1083	0,51	43	Diese Arbeit
30(Dis)-5-1,5	876	0,46	23	Diese Arbeit
30(HP14)-5-1,2	1490	0,96	7	Diese Arbeit
Sasol Germany	942	0,33	26	Diese Arbeit
Al ₂ O ₃ -Kugel	2500	0,45	60	[94]
Al ₂ O ₃ -Kugel	2500	0,55	48	[94]
Al ₂ O ₃ -Kugel	2500	0,68	16	[94]
Al ₂ O ₃ -Kugel	772	0,47	43	[154, 155]

Es werden zum Teil normierte Bruchfestigkeiten mit Werten von über 70 N mm⁻¹ beschrieben [95]. Allerdings wird diesen Aluminiumoxidgebilden ein elastischer Charakter zugesprochen, wodurch ein Vergleich mit den Formkörpern aus dieser Arbeit nicht möglich ist.

5.3.3 Textur

Unter dem Begriff „Textur“ eines Katalysators bzw. Trägermaterials wird dessen innere Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung verstanden [2]. Da die Textur eines Katalysators einen erheblichen Einfluss auf die mögliche Diffusionshemmung bzw. Aktivität eines Katalysators besitzt, gehört die Texturanalyse heutzutage zu den Standardverfahren bei der Katalysator- bzw. Trägermaterialcharakterisierung.

Die gängigste Methode für die Texturcharakterisierung ist eine Tieftemperatur-Adsorptions-Desorptionsmessung von Stickstoff. Aus den ermittelten Isothermen können mit Hilfe der BET- bzw. BJH-Methode die BET-Oberfläche a_{BET} , das Porenvolumen V_{P} und die Porenradienverteilung ermittelt werden (vgl. Kap. 3.4.2).

5.3.3.1 Einfluss des Sol-Gel-Prozesses auf die Textur der hergestellten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formkörper

Die Überführung der Böhmiten in ein Sol und die anschließende Gelierung sind entscheidende Schritte im gewählten Verfahren zur Fertigung sphärischer Partikel. In der Literatur werden sowohl Einflüsse der Böhmit- und Salpetersäurebeladung der Sole auf die Textur der entsprechenden Aluminiumoxide beschrieben, als auch Verfahren, bei denen keine Abhängigkeit der Textur von der Solzusammensetzung zu verzeichnen ist. Für eine genaue Charakterisierung des in dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel-Prozesses auf die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung wurde die Zusammensetzung der Böhmithydrosole variiert und die erhaltenen Aluminiumoxide hinsichtlich ihrer Textur untersucht.

Die drei pulverförmigen Böhmiten (Pural SB, Disperal und Disperal HP 14) wurden dafür ohne Sol-Gel-Verfahren mittels einfacher Kalzinierung unter Standardbedingungen (3 h bei 550 °C) in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ überführt. Dieses Aluminiumoxidpulver wurde mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formkörpern, die nach dem in Kap. 4.2.2 beschriebenen Sol-Gel-Verfahren präpariert worden sind, hinsichtlich ihrer Textur verglichen. Für den Sol-Gel-Prozess wurden Böhmithydrosole der Standardzusammensetzung aus 30 wt% Böhmitpulver, 1,2 wt% Salpetersäure und 5 wt% Harnstoff verwendet. In Abb. 5-32 sind die ermittelten Werte der BET-Oberflächen und Porenvolumina dargestellt. Dabei unterscheiden sich die pulverförmigen Aluminiumoxide und die unter Standardbedingungen hergestellten Formkörper der jeweiligen Böhmiten nur gering. Es handelt sich hierbei um leichte Abnahmen der Porenvolumina und BET-Oberflächen bei Pural SB und Disperal HP 14. Auftretende Unterschiede des Porenvolumens und der BET-Oberflächen können auf das teilweise Verkleben des Porensystems durch die während der Peptisierung entstehenden basischen Aluminiumsalze zurückgeführt werden [98]. Diese basischen Salze zersetzen

sich bei der Kalzinierung an dem jeweiligen Adsorptionsort in Aluminiumoxid und können dabei die Textur verändern. In anderen Herstellungsprozessen von Aluminiumoxidformkörpern werden weitere Einflüsse des Sol-Gel-Prozesses auf die Textur beschrieben [95, 153]. Diese Befunde sind nicht direkt mit dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren vergleichbar, da es sich um Ölformungsprozesse handelt, bei denen die Veränderung der Textur unter anderem auf die Reduzierung der Grenzflächenenergie durch die benutzten Öle bzw. Extraktionsmittel zur Entfernung der Öle zurückgeführt wird.

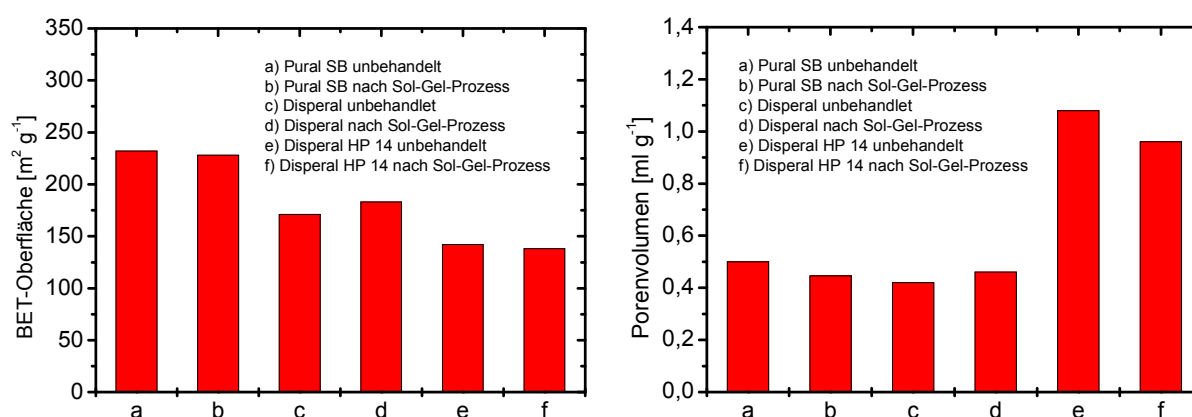


Abb. 5-32: Vergleich der BET-Oberflächen (links) und Porenvolumina (rechts) von pulverförmigem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und sphärischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formkörpern. Die Formkörper wurden mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Alle Proben wurden 3 h bei 550 °C kalzinert.

Die BET-Oberflächen liegen hierbei für Pural SB bei ca. $235 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, für Disperal bei ca. $175 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ und für Disperal HP 14 bei ca. $140 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Die entsprechenden Werte für die Porenvolumina sind ca. $0,44 \text{ ml g}^{-1}$ für Pural SB, ca. $0,46 \text{ ml g}^{-1}$ für Disperal und ca. 1 ml g^{-1} für Disperal HP 14. Diese Werte entsprechen den Erwartungen, dass die BET-Oberfläche mit sinkenden Kristallitgrößen steigt bzw. das Porenvolumen allgemein sinkt [97]. Die Primärkristallitgröße der verwendeten Böhmiteliegt dabei für Disperal HP 14 bei 14 nm, für Disperal bei 10 nm bzw. für Pural SB bei 5 nm im Durchmesser und entspricht somit den ermittelten Ergebnissen für die Textur.

Für die Makroporenstruktur von Böhmiten ist ferner bekannt, dass sie stärker durch den Sol-Gel-Prozess beeinflusst wird als die Mikro- bzw. Mesoporenstruktur [90, 98]. Dieses Verhalten kann durch die Diffusion der basischen Aluminiumsalze durch die Makroporen und anschließend in die Mikro- und Mesoporen erklärt werden, da dabei die Konzentration des Peptisators mit der Weglänge abnimmt und der Effekt auf die Mikro- und Mesoporen dadurch erheblich geringer ausfällt. Zudem sind Makroporen häufig die Folge großer interpartikulärer Zwischenräume, die während der Peptisierung abgebaut werden und nicht zwangsläufig beim Gelieren des Böhmithydrosols wieder gebildet werden. Somit nimmt ihr Anteil irreversibel ab. In Abb. 5-33 sind die ermittelten Poren-

radienverteilungen der nur kalzinierten Böhmiten und der entsprechenden, unter Standardbedingungen (30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure) mit dem Sol-Gel-Prozess verarbeiteten Böhmiten dargestellt. Es zeigt sich hierbei entsprechend der Literatur [90, 98], dass Pural SB und Disperal kaum eine Veränderung zeigen, wohingegen bei Disperal HP 14 eine leichte Verschiebung der Porenradien zu geringeren Durchmessern zu beobachten ist. Die Maxima der Porenradienverteilungen liegen dabei für Pural SB und Disperal bei 4 bzw. 5 nm und für Disperal HP 14 bei ca. 20 nm.

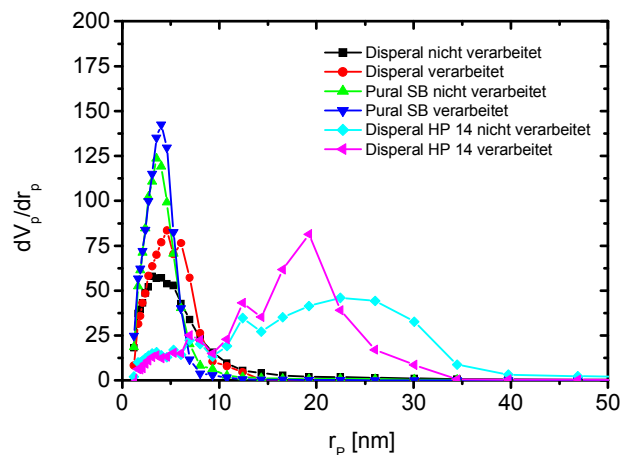


Abb. 5-33: Vergleich der Porenradienverteilungen von pulverförmigem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und sphärischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formkörpern. Die Formkörper wurden mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Alle Proben wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses des Sol-Gel-Prozesses wurde die Menge an Böhmitpulver bzw. Salpetersäure innerhalb der Böhmithydrosolen variiert und die daraus hergestellten Aluminiumoxidpartikel hinsichtlich ihrer Textur vermessen. Bei der Variation des Böhmitpulveranteils bei einer konstanten Salpetersäuremenge von 1,2 wt% wurden die in Abb. 5-34 dargestellten Porenvolumina und BET-Oberflächen erhalten. Dabei zeigen die unterschiedlichen Aluminiumoxidpartikel der einzelnen Böhmithydrosolen keine Veränderung hinsichtlich ihrer BET-Oberflächen und Porenvolumina bei den verschiedenen Böhmitpulverbeladungen. Diese Ergebnisse entsprechen dem aus der Literatur bekannten Verhalten, dass die Konzentration bzw. Beladung an Aluminiumoxidprecursoren beim Sol-Gel-Prozess keinen Einfluss auf die Textur der gebildeten Aluminiumoxide haben [95, 153, 178].

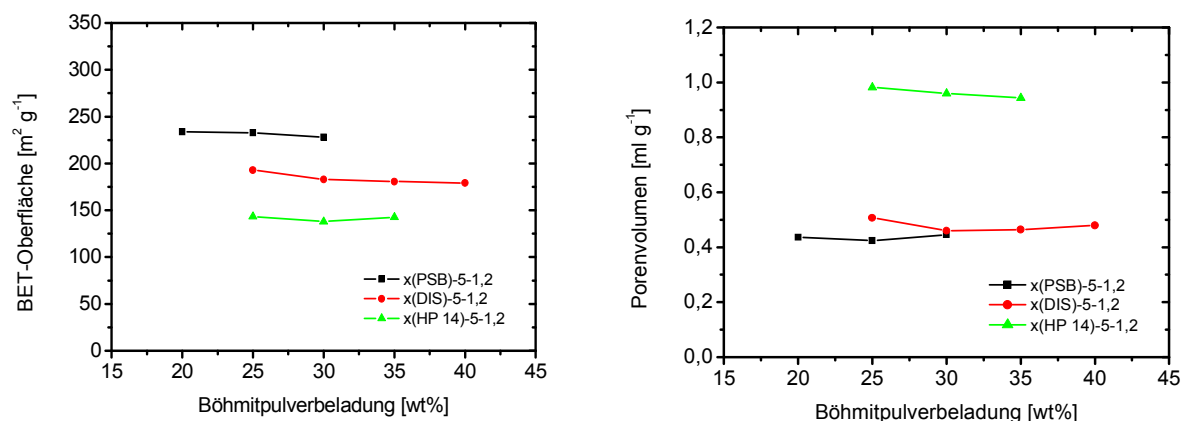


Abb. 5-34: BET-Oberflächen (links) und Porenvolumina (rechts) von Aluminiumoxidformkörpern, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung x wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure hergestellt wurden. Alle Proben wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

In Abb. 5-35 sind die ermittelten BET-Oberflächen und die Porenvolumina von Aluminiumoxidpartikeln dargestellt, bei denen die Böhmitpulverbeladung bei 30 wt% konstant gehalten und die Salpetersäurebeladung im Rahmen der Verarbeitbarkeit der jeweiligen Böhmithydrosole variiert wurde.

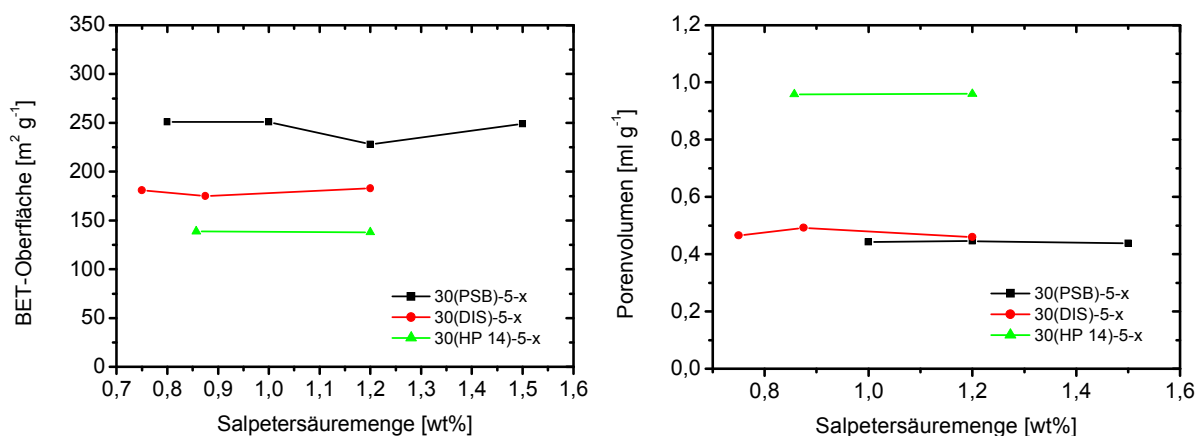


Abb. 5-35: BET-Oberflächen (links) und Porenvolumina (rechts) von Aluminiumoxidformkörpern, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und x wt% Salpetersäure hergestellt wurden. Alle Proben wurden 3 h bei 550°C kalziniert.

Bei den einzelnen Aluminiumoxidpartikeln lässt sich anhand der Kurvenverläufe ebenfalls keine Abhängigkeit der BET-Oberflächen und der Porenvolumina von der Salpetersäurebeladung feststellen. In der Literatur sind sowohl Einflüsse der Salpetersäuremenge bzw. des pH-Wertes bei Sol-Gel-Prozessen auf die Textur beschrieben [90, 98,

165, 178, 179], als auch Sol-Gel-Prozesse, bei denen keine Abhängigkeit der Textur von der Salpetersäuremenge zu verzeichnen ist [95, 153]. Bei von der Salpetersäuremenge unabhängigen Sol-Gel-Prozessen werden die Textureigenschaften der entsprechenden Aluminiumoxide durch die Eigenschaften der Ausgangsböhmite bestimmt. Somit hat bei diesen Verfahren die Säurepeptisierung beim Sol-Gel-Prozess keinen Einfluss auf die Textur der Aluminiumoxide. Ein genereller Vergleich der gängigen Literatur im Bereich der Sol-Gel-Verfahren und der entsprechenden Aluminiumoxide ist äußerst schwierig, da dabei sehr unterschiedliche und zum Teil auch sehr geringe Konzentrationen an Peptisator (Salpetersäure) bzw. unterschiedliche Aluminiumoxidprecursor verwendet werden [165]. Daneben unterscheiden sich die Herstellungen und Verarbeitungsschritte der Böhmithydrosole erheblich, wodurch keine vergleichbaren Bedingungen während der einzelnen Sol-Gel-Prozesse existieren. Die Unabhängigkeit der BET-Oberflächen und Porenvolumina von der Zusammensetzung der Böhmithydrosole wird zusätzlich durch die in Tab. 5-4 dargestellten Mittelwerte mit den entsprechenden Standardabweichungen der in Abb. 5-34 und Abb. 5-35 dargestellten Werte aufgezeigt. Die Werte der Standardabweichungen liegen dabei immer unter 5 % des entsprechenden Mittelwertes.

Tab. 5-4: Übersicht der Mittelwerte und der Standardabweichung der BET-Oberflächen und Porenvolumina aus Abb. 5-34 und Abb. 5-35

	BET Oberfläche [m² g⁻¹]	Porenvolumen [ml g⁻¹]
Pural SB	239 ± 11	0,44 ± 0,008
Disperal	182 ± 5	0,47 ± 0,02
Disperal HP 14	140 ± 3	0,96 ± 0,014

Die Unempfindlichkeit der Textur gegenüber der Böhmithydrosolzusammensetzung bzw. der Säurepeptisierung wird zudem durch die in Abb. 5-36 dargestellten Porenradienverteilungen verschiedener Aluminiumoxidpartikel untermauert. Hierbei sind die Porenradienverteilungen der jeweils höchsten und niedrigsten Beladung an Salpetersäure bzw. Böhmitpulver der drei verwendeten Böhmiten aus Abb. 5-34 und Abb. 5-35 dargestellt. Die Porenradienverteilungen der einzelnen Aluminiumoxidpartikel zeigen dabei ein einheitliches Erscheinungsbild. Durch die ermittelten Ergebnisse hinsichtlich der Textur entspricht das in dieser Arbeit verwendete Verarbeitungsverfahren in Kombination mit den kommerziellen Böhmiten den in der Literatur beschriebenen Böhmithydrosolen, bei denen die Textureigenschaften des Aluminiumoxides durch die Eigenschaften des verwendeten Böhmites bestimmt werden.

Somit sind die Porosität, die innere Oberfläche und die Porenradienverteilung der in dieser Arbeit hergestellten Aluminiumoxidformkörper maßgeblich durch die Größe,

Morphologie und Packung der Oxidhydroxidkristallite der Böhmit vorgegeben [74, 95] und somit vom Sol-Gel-Prozess annähernd unabhängig.

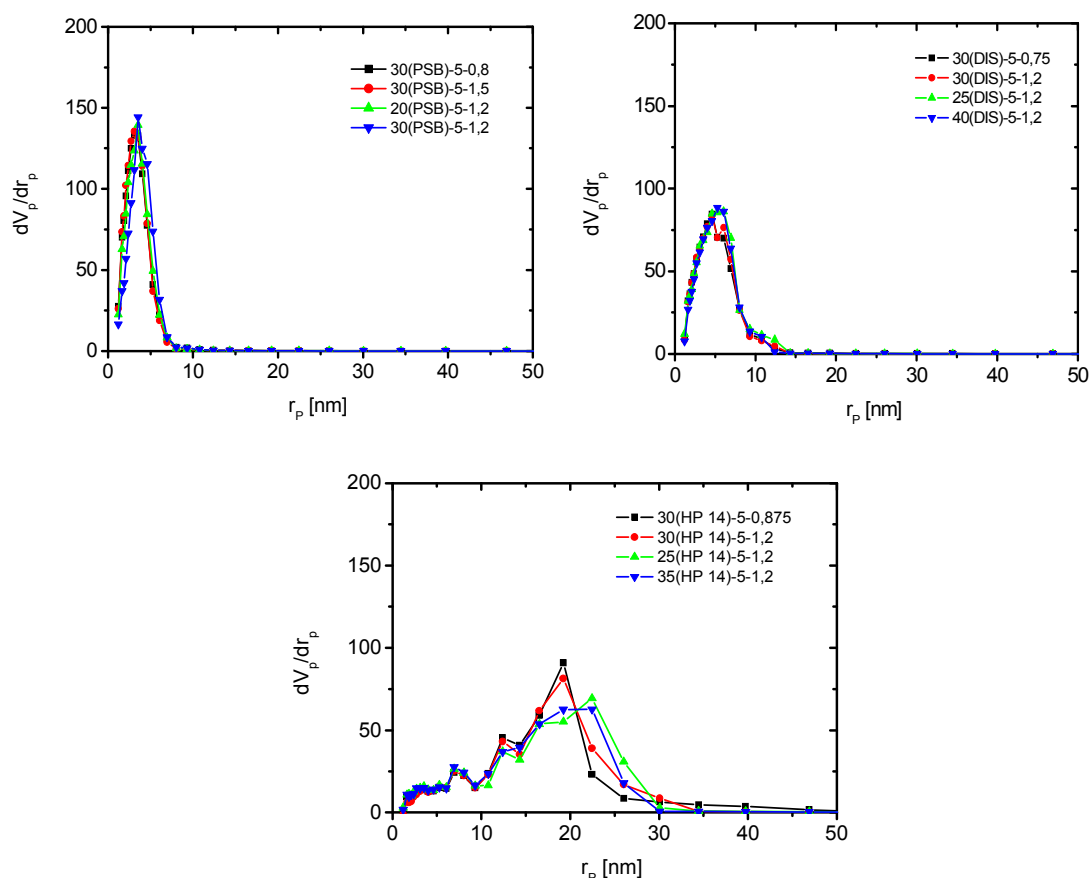


Abb. 5-36: Porenradienverteilungen von Aluminiumoxidformkörpern, die aus Böhmithydrosolen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt worden sind: Pural SB (oben links), Disperal (oben rechts) und Disperal HP 14 (unten Mitte). Alle Proben wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

5.3.3.2 Einfluss der Kalzinierdauer und –temperatur auf die Textur der hergestellten γ - Al_2O_3 -Formkörper

Allgemein bedarf die Herstellung von γ - Al_2O_3 einer Phasenumwandlung von Böhmit analog Gl. 5-1 [164] bei Temperaturen größer als 450 °C.



Die jeweiligen Phasenübergänge der einzelnen Aluminiumoxidmodifikationen finden bekanntermaßen bei unterschiedlichen Temperaturen statt (vgl. Kap. 3.2.1) und besitzen einen erheblichen Einfluss auf die Textur der resultierenden Aluminiumoxide. Bei solchen Phasenübergängen handelt es sich um langsame Feststoffreaktionen. Zur Un-

tersuchung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur auf die Textur der hergestellten γ - Al_2O_3 -Formkörper wurden Böhmithydrosole von Pural SB, Disperal und Disperal HP 14 der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 1,2 wt% Salpetersäure und 5 wt% Harnstoff zu sphärischen Partikeln verarbeitet. Die getrockneten Formkörper wurden anschließend 3 h bei 550 °C, 700 °C, 850 °C bzw. 1000 °C kalziniert und ihre Textur bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 5-37 dargestellt. Es ist eine klare Verringerung der BET-Oberflächen und Porenvolumina mit zunehmender Kalzinierungstemperatur zu erkennen. Dabei nehmen die BET-Oberflächen von Pural SB und Disperal HP 14 prozentual stärker ab als deren Porenvolumina. Für Pural SB nimmt beispielsweise die BET-Oberfläche von ca. $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 550 °C Kalzinierungstemperatur auf ca. $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 1000 °C ab (67 % Abnahme), wohingegen das Porenvolumen von $0,44 \text{ ml g}^{-1}$ nur auf $0,25 \text{ ml g}^{-1}$ absinkt (43 % Abnahme). Für Disperal HP 14 sinkt die BET-Oberfläche von $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 550 °C Kalzinierungstemperatur auf $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (46 % Abnahme) und das Porenvolumen von $0,96 \text{ ml g}^{-1}$ auf $0,58 \text{ ml g}^{-1}$ (40 % Abnahme). Die Abnahme an BET-Oberfläche und Porenvolumen bei zunehmender Kalzinierungstemperatur ist hinlänglich bekannt und wird allgemein auf eine Zunahme der Kristallitgröße der Aluminiumoxidpartikel und ein Zusammensintern der Poren bei steigender Kalzinierungstemperatur zurückgeführt [97]. Für Aluminiumoxide gilt dabei, dass die Geschwindigkeit dieser Prozesse von der Beschaffenheit der Ausgangsoberflächen bestimmt wird [180], wodurch sich die unterschiedlichen Beträge der BET-Oberflächen- und Porenvolumenveränderungen der einzelnen Böhmitte erklären lassen.

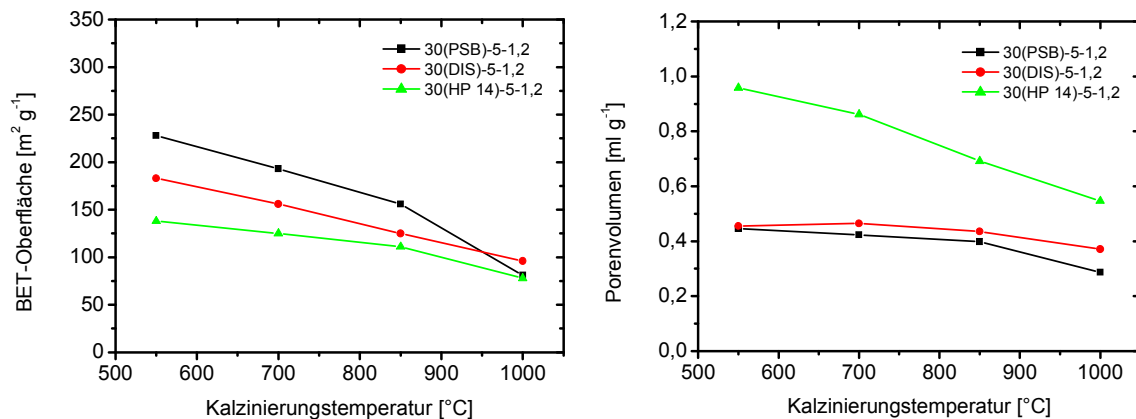


Abb. 5-37: BET-Oberflächen (links) und Porenvolumina (rechts) von Aluminiumoxidformkörpern, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure hergestellt worden sind. Die Proben wurden 3 h bei 550 °C, 700 °C, 850 °C bzw. 1000 °C kalziniert.

Neben dem Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die BET-Oberfläche und das Porenvolumen der einzelnen Proben bewirken die unterschiedlichen Kalzinierungstempe-

raturen eine Veränderung der Porenradienverteilungen der entsprechenden Aluminiumoxidformkörper. In Abb. 5-38 sind dafür die Porenradienverteilungen der präparierten Aluminiumoxidformkörper dargestellt, deren BET-Oberflächen und Porenvolumina in Abb. 5-37 gezeigt sind. Dabei ist eine Verschiebung der Maxima und der Graphenverläufe zu größeren Porendurchmessern mit steigender Kalzinierungstemperatur zu erkennen. Dieses Verhalten ist dabei ebenfalls auf eine Zunahme der Primärkristallitgröße und ein Zusammensintern der Poren zurückzuführen. Diese Veränderung der Porenradienverteilungen entspricht den zu erwartenden Verläufen, da die Porenvolumina prozentual weniger abnehmen als die entsprechenden BET-Oberflächen. Die Maxima der Porenradienverteilungen nehmen von 550 °C bis 1000 °C Kalzinierungstemperatur für Pural SB von 4,6 nm auf 7,9 nm, für Disperal von 4,6 nm auf 8,6 nm und für Disperal HP 14 von 19,2 nm auf 24 nm zu. Aus der Literatur sind dabei ähnliche Veränderungen bekannt. Beispielsweise werden Aluminiumoxidformkörper beschrieben, die ein Maximum der Porenradienverteilung bei 4,2 nm bei einer Kalzinierungstemperatur von 450 °C und einer Kalzinierungsdauer von 3 h aufweisen. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 900 °C und gleicher Kalzinierungsdauer liegt das Maximum bei 7,9 nm [97] und entspricht somit denen in dieser Arbeit gemessenen Veränderungen im Bereich der Porenradienverteilungen der untersuchten Aluminiumoxidformkörper.

Neben der Kalzinierungstemperatur besitzt auch die Kalzinierungsdauer einen erheblichen Einfluss auf die Textur bei der Überführung von Böhmit in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde beispielhaft ein Böhmithydrosol der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 zu Formkörpern verarbeitet und 3 h, 5 h, 20 h, 44 h bzw. 140 h bei 1000 °C kalziiert. Dabei sollte zusätzlich die Temperaturbeständigkeit der porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formkörper untersucht werden. Die ermittelten BET-Oberflächen und Porenvolumina der vermessenen Partikel sind in Abb. 5-39 dargestellt. Die BET-Oberflächen und Porenvolumina nehmen dabei mit steigender Kalzinierungsdauer kontinuierlich ab. Bei 144 h sind die BET-Oberfläche und das Porenvolumen annähernd auf Null abgesunken, was auf eine vollständige Phasenumformung des porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zum unporösen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ schließen lässt. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen, da sich $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Kalzinierungstemperaturen um ca. 1000 °C aus Böhmit bildet (vgl. Kap. 3.2.1). Aus der langsamen Abnahme der BET-Oberfläche und des Porenvolumens, wird ebenfalls deutlich, dass es sich bei der Phasenumwandlung von Böhmit zu den resultierenden Aluminiumoxiden um langsame Feststoffreaktionen handelt.

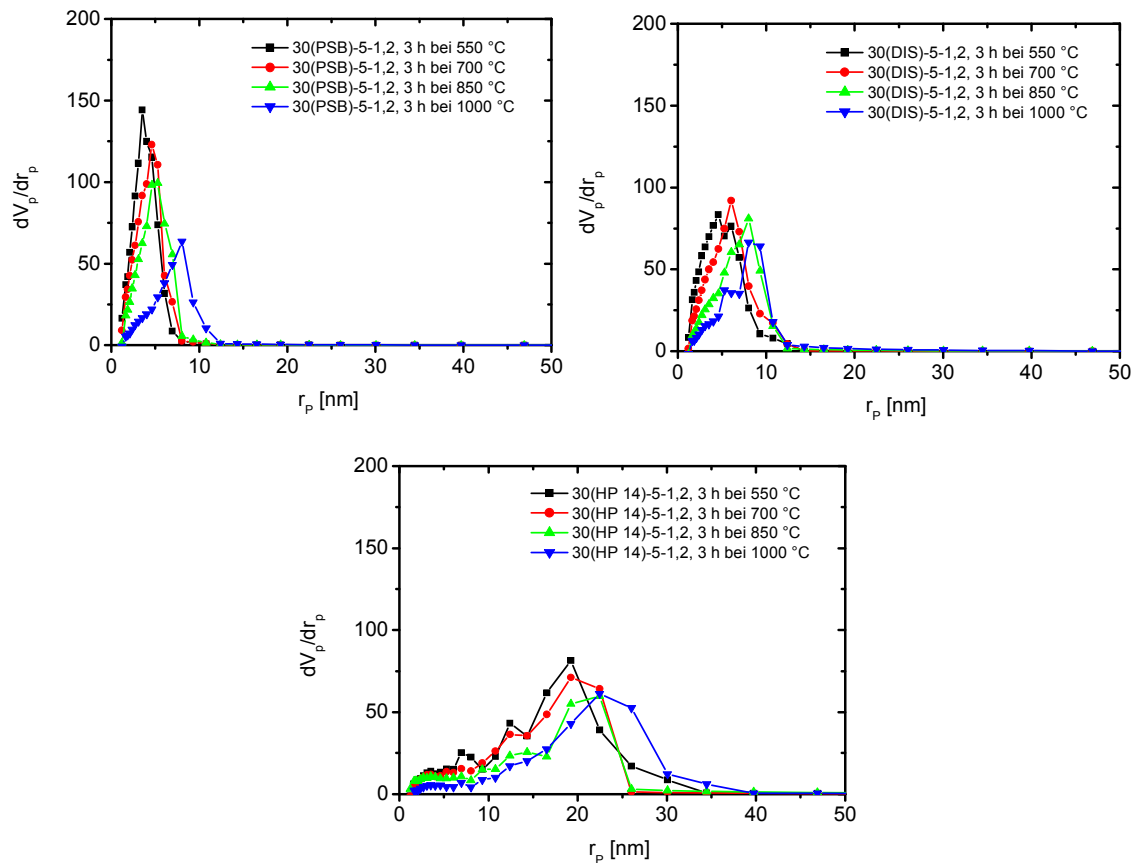


Abb. 5-38: Porenradienverteilungen von Aluminiumoxidformkörpern, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure hergestellt worden sind. Die Proben wurden 3 h bei 550 °C, 700 °C, 850 °C bzw. 1000 °C kalziniert.

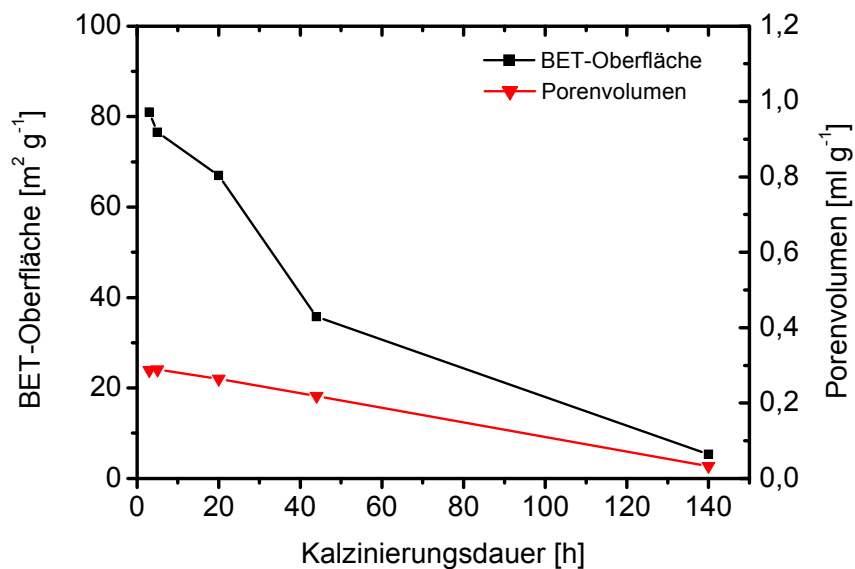


Abb. 5-39: BET-Oberflächen und Porenvolumina von Aluminiumoxidformkörpern, die aus dem Böhmithydrosol der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 hergestellt worden sind. Die Proben wurden 3 h, 5 h, 20 h, 44 h bzw. 140 h bei 1000 °C kalziniert.

Die entsprechenden Porenradienverteilungen der einzelnen Aluminiumoxidpartikel sind in Abb. 5-40 dargestellt und zeigen ein ähnliches Bild wie bei der Erhöhung der Kalzinierungstemperatur (vgl. Abb. 5-38). Die Maxima der Porenradienverteilung nehmen dabei ebenfalls zu und sinken in ihrer Ausprägung ab. Bei einer Kalzinierungsdauer von 140 h bei 1000 °C ist kein Maximum mehr zu erkennen, was der fehlenden BET-Oberfläche und dem nicht vorhandenen Porenvolumen entspricht. Aus den gezeigten Ergebnissen der Kalzinierungsbedingungen lässt sich schlussfolgern, dass die Textur hinsichtlich der BET-Oberfläche, der Porenvolumen und der Porenradienverteilung der präparierten Aluminiumoxidformkörper durch eine geeignete Kalzinierungstemperatur und -dauer gezielt kontrolliert und eingestellt werden kann. Dabei verringern sich mit zunehmender Kalzinierungstemperatur und -dauer allgemein die BET-Oberfläche und das Porenvolumen. Gleichzeitig verschieben sich die Maxima der Porenradienverteilungen zu größeren Werten.

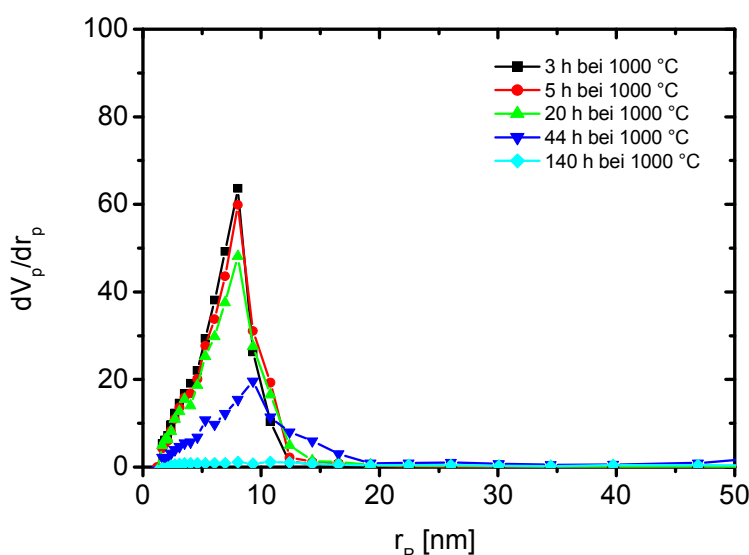


Abb. 5-40: Porenradienverteilungen von Aluminiumoxidformkörpern, die aus dem Böhmithydrosol der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 hergestellt worden sind. Die Proben wurden 3 h, 5 h, 20 h, 44 h bzw. 140 h bei 1000 °C kalziniert.

5.3.3.3 Einfluss von Mischungsböhmitten auf die Textur der hergestellten γ - Al_2O_3 -Formkörper

Die Kombination der Böhmit zeigte bereits einen erheblichen Einfluss auf das Viskositätsverhalten der Böhmithydrosole, das Schrumpfungsverhalten der sphärischen Aluminiumoxidformkörper und auf die Bruchfestigkeiten der mit der einfachen Abtropfvorrichtung hergestellten Aluminiumoxidpartikel.

Ein möglicher Einfluss der Kombination der unterschiedlichen Böhmiten auf die Textur der entsprechenden Aluminiumoxidformkörper sollte ebenfalls untersucht und dokumentiert werden. Um mögliche Auswirkungen auf die Textur aufzuzeigen, wurden Pural SB, welches die höchste BET-Oberfläche besitzt, und Disperal HP 14 mit der entsprechend niedrigsten BET-Oberfläche miteinander kombiniert. Es wurden dazu Aluminiumoxidpartikel aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 10(HP 14)20(P SB)-5-1,2 und 20(HP 14)10(P SB)-5-1,2 mit dem Strahlschneider-Verfahren hergestellt und unter Standardbedingungen 3 h bei 550 °C kalziniert. Die ermittelten Werte der BET-Oberflächen und Porenvolumina der Aluminiumoxidpartikel sind in Abb. 5-41 dargestellt. Zum besseren Einordnen der Ergebnisse sind gleichzeitig die entsprechenden Werte von Aluminiumoxidformkörpern basierend auf reinen 30(P SB)-5-1,2- bzw. 30(HP14)-5-1,2-Böhmithydrosolen aufgeführt. Aus dem Verlauf der beiden Graphen für die BET-Oberfläche und das Porenvolumen ist ersichtlich, dass die Textur sich entsprechend der Zusammensetzung der verwendeten Böhmithydrosole verändert. So nimmt die BET-Oberfläche mit steigendem Disperal HP 14-Anteil kontinuierlich ab, wohingegen das Porenvolumen zunimmt. Hinsichtlich des Porenvolumens ist ein zunehmender Anstieg mit sinkendem Pural SB-Anteil zu erkennen. Dieses Verhalten kann auf die mögliche Einlagerung der Pural SB-Primärkristallite, welche einen Durchmesser von 5 nm besitzen, in das von Disperal HP 14-Primärkristalliten ausgebildete Porensystem mit Porenradien von ca. 20 nm zurückgeführt werden.

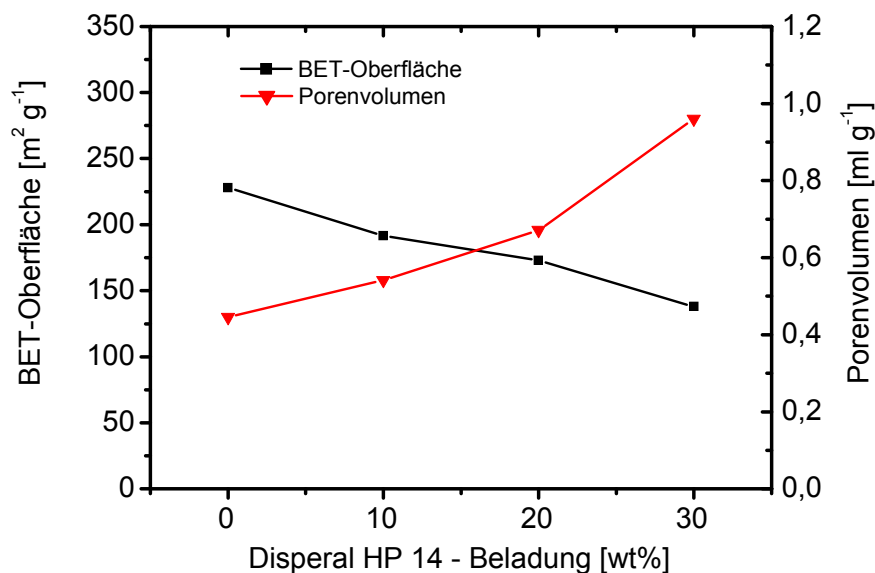


Abb. 5-41: BET-Oberflächen und Porenvolumina von Aluminiumoxidformkörpern, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30(P SB)-5-1,2, 20(P SB)10(HP 14)-5-1,2, 10(P SB)20(HP 14)-5-1,2 und 30(HP 14) hergestellt worden sind. Die Proben wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

In Abb. 5-42 sind die Porenradienverteilungen der hergestellten Aluminiumoxidformkörper dargestellt. Hierbei ist ebenfalls eine kontinuierliche Veränderung der Porenradienverteilung mit steigendem Disperal HP 14- bzw. sinkendem Pural SB-Anteil zu erkennen. Aus den deutlich unterschiedlichen Porenradienverteilungen der reinen Aluminiumoxide aus Pural SB bzw. Disperal HP 14 wäre auch eine bimodale Porenradienverteilung der jeweiligen Mischungen denkbar. Da diese bimodale Porenradienverteilung dabei nicht beobachtet wird, lässt sich auf eine homogene Durchmischung der unterschiedlichen Primärkristallite der Böhmit im Böhmithydrosol während des Fertigungsprozesses schließen. Eine bimodale Porenradienverteilung würde nur bei einer inhomogenen Verteilung der jeweiligen Primärkristallite innerhalb der Aluminiumoxidformkörper auftreten und messbar sein.

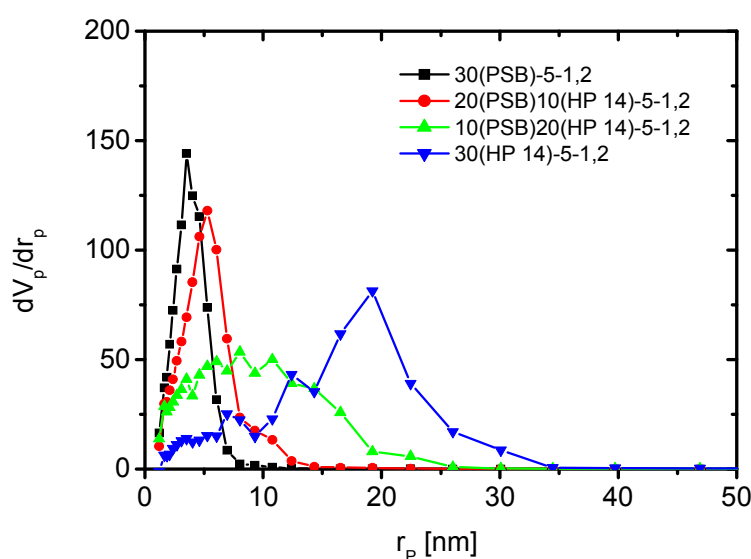


Abb. 5-42: Porenradienverteilungen von Aluminiumoxidformkörpern, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2, 20(PSB)10(HP 14)-5-1,2, 10(PSB)20(HP 14)-5-1,2 und 30(HP 14)-5-1,2 hergestellt worden sind. Die Proben wurden 3 h bei 550 °C kalziniert.

Aus den gezeigten Ergebnissen der Mischungsbohmiten wird deutlich, dass sich die Textur hinsichtlich BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung der Aluminiumoxidformkörper bei dem verwendeten Sol-Gel-Prozess zusätzlich durch die gezielte Auswahl der entsprechenden Böhmitzusammensetzungen beeinflussen lässt. Bei der großen Auswahl an kommerziell erhältlichen Böhmiten sind die vielfältigen Kombinationsvarianten eine äußerst interessante und attraktive Möglichkeit für die Ausgestaltung der Textur von Aluminiumoxidformkörpern. Diese Möglichkeit bekommt eine besondere Bedeutung bei katalysierten Reaktionen, deren Aktivität bzw. Selektivität von der Textur abhängig ist. Auftretende Diffusionsprobleme bei katalysierten Reaktionen können durch gezielte Veränderung von Porenradien und Porositäten verringert werden, wo-

durch die Effektivität eines heterogenen Katalysators auf eine einfache Art und Weise gesteigert werden kann.

5.4 Auswahl geeigneter Trägermaterialien für sphärische Goldträgerkatalysatoren

Basierend auf dem Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Böhmiten als Aluminiumoxidprecursor konnten mit dem Strahlschneider-Verfahren unterschiedliche sphärische Aluminiumoxidformkörper einheitlicher Partikelgröße mit Durchmessern kleiner 400 μm hergestellt werden. Dabei wurden unterschiedliche, auf kommerziellen Böhmiten (Pural SB, Disperal und Disperal HP 14) basierende Böhmithydrosolen verwendet.

Die untersuchten Böhmithydrosolen zeigten verschiedene Viskositätsverhalten, die auf unterschiedliche Textur, Kornverteilung, Schüttdichte und Primärkristallitgröße zurückgeführt werden können. Allgemein konnten mit dem in dieser Arbeit verwendeten Strahlschneider-Verfahren alle zur Gelierung fähigen Böhmithydrosolen, deren Viskosität zum Zeitpunkt der Verarbeitung nicht deutlich über 1000 mPas lagen, zu sphärischen Aluminiumoxidformkörpern verarbeitet werden. Die dabei herstellbare Partikelgröße lag im Bereich von 50 - ca. 400 μm .

Für die praktische Anwendung als Katalysatorträgermaterial sind die Textureigenschaften der hergestellten Aluminiumoxidformkörper von besonderer Bedeutung. Die Textureigenschaften der Aluminiumoxidformkörper variieren dabei je nach Zusammensetzung und Behandlung im Bereich von ca. 35 - 240 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ für die BET-Oberflächen, im Bereich von ca. 0,2 - 1 ml g^{-1} für das Porenvolumen und zwischen 4,6 und 19,2 nm für die Porenradiendurchmesser. Dabei nimmt die BET-Oberfläche bei vergleichbaren Bedingungen in der Reihe Disperal HP 14 < Disperal < Pural SB zu, wobei die Porenvolumina in der Reihe Disperal HP 14 > Disperal > Pural SB abnehmen (vgl. Tab. 5-4). Durch eine Kombination der Böhmiten konnte gezeigt werden, dass sich sowohl das resultierende Porenvolumen als auch die BET-Oberfläche und die Porenradienverteilungen im durch die Eigenschaften der reinen Böhmiten festgelegten Bereich einstellen lassen. Damit bietet sich die Möglichkeit, einen gezielten Einfluss auf die Diffusionseigenschaften der Trägermaterialien zu nehmen, da die Porenradien und die aus dem Porenvolumen und der Dichte zu berechnende Porosität maßgeblich für die Diffusionseigenschaften der Trägermaterialien sind. Da es sich bei Flüssigphasenreaktionen mit Formkörperkatalysatoren häufig um diffusionslimitierte Reaktionen mit niedrigen Diffusionskoeffizienten handelt, wird durch die Verbesserung der Diffusionseigenschaften voraussichtlich ein positiver Effekt auf die Reaktion zu beobachten sein (vgl. Kap. 6.2.4 und 6.2.5). Zur Herstellung von sphärischen Goldkatalysatoren wurden nur Aluminiumoxidformkörper verwendet, die aus Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure hergestellt und 3 h bei 550 °C kalziniert

worden sind. Dadurch wird gewährleistet, dass ausschließlich Aluminiumoxidformkörper mit einer großen BET-Oberfläche und einem hohen Porenvolumen erhalten werden, die nur durch die Eigenschaften der gewählten Böhmiten bestimmt sind.

In Tab. 5-5 sind die für die Bestimmung der Diffusionseigenschaften nötigen mittleren Porendurchmesser, Dichten und Porositäten der ausgewählten Trägermaterialien dargestellt (vgl. Kap. 6.2.5). Da sich Disperal und Pural SB hinsichtlich ihrer Textureigenschaften kaum unterscheiden, wurden für die Mischungen mit Disperal HP 14 nur eines dieser beiden Böhmiten, in diesem Fall Pural SB, für die Herstellung von Goldträgerkatalysatoren verwendet. Für die Mischungen aus Disperal HP 14 und Pural SB ist eine deutliche Vergrößerung der mittleren Porendurchmesser und der Porosität mit steigendem Disperal HP 14-Anteil zu verzeichnen. Durch die aufgeführten Werte ist ersichtlich, dass sich diese Trägermaterialien in der Flüssigphasenoxidation von Glucose auf Grund der unterschiedlichen Porenstruktur hinsichtlich der messbaren Aktivität unterscheiden sollten, sofern eine Diffusionslimitierung der Reaktion vorliegt.

Tab. 5-5: Mittlere Porendurchmesser, Dichten und Porositäten der in der Katalyse eingesetzten Trägermaterialien

	30(PSB)- 5-1,2	20(PSB)10(HP 14)-5-1,2	10(PSB)20(HP 14)-5-1,2	30(HP 14)- 5-1,2	30(DIS)- 5-1,2
mittlerer Poren- durchmesser [nm]	7,04	9,06	13,7	26,6	9,34
Dichte [g ml ⁻¹]	1,42	1,21	1,07	0,77	1,41
Porosität	0,63	0,65	0,72	0,74	0,66

6 Sphärische Goldträgerkatalysatoren

Trägerkatalysatoren stellen in der heterogenen Katalyse die größte Gruppe und sind ökonomisch von großer Bedeutung. Bei Goldträgerkatalysatoren kommen fast ausschließlich pulverförmige Katalysatoren zum Einsatz. Die Verwendung von Formkörperträgerkatalysatoren mit ihren Vorteilen, wie beispielsweise eine leichte Abtrennbarkeit, wäre für die Veränderung bzw. Weiterentwicklung bestehender Goldträgerkatalysatoren von großem Interesse.

Neben der Entwicklung und Herstellung sphärischer γ - Al_2O_3 -Trägermaterialien war es Ziel dieser Arbeit, auf Basis sphärischer Trägermaterialien aktive, selektive und langzeitstabile Goldträgerkatalysatoren zu entwickeln. Als Trägermaterialien wurden hierfür verschiedene selbsthergestellte und kommerziell erworbene Aluminiumoxidpartikel eingesetzt. Diese einzigartigen sphärischen Edelmetallkatalysatoren sollten hinsichtlich ihrer Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität in der Flüssigphasenoxidation von D-Glucose mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid eingesetzt und untersucht werden. Bislang werden hierfür nur pulverförmige Trägerkatalysatoren verwendet [18, 43 - 45].

6.1 Herstellung sphärischer Goldträgerkatalysatoren

Goldträgerkatalysatoren können durch verschiedene Herstellungsmethoden präpariert werden. Weit verbreitet sind in diesem Zusammenhang die Deposition-Precipitation-Methoden mit Natronlauge (DP-NaOH) [117, 118, 121] und Harnstoff (DP-Urea) als Fällungsmittel [123, 124]. Da bekannt ist, dass es bei DP-NaOH-Methoden zu hohen Goldverlusten kommen kann [120] und diese Herstellungsmethode zusätzlich eine teilweise schlechte Reproduzierbarkeit aufweist [119], wurde von vornherein eine an die DP-Urea-Methoden angelehnte Herstellungsmethode für sphärische Goldkatalysatoren gewählt. Bei DP-Urea-Methoden treten deutlich geringere Goldverluste auf und diese Methoden zeichnen sich zusätzlich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus [18, 120]. Problematisch sind in diesem Zusammenhang die langen Rührzeiten von teilweise 20 h, welche zu einem unnötigen Abrieb der Aluminiumoxidkugeln führen würden. Bedingt durch die Adsorption der Goldspezies auf der Aluminiumoxidkugeloberfläche und die Ausbildung von Schalenkatalysatoren würde jeder zusätzliche Abrieb einem Verlust an Edelmetallkomponenten gleich kommen. Für DP-Urea-Methoden gilt, dass eine vollständige Adsorption der vorherrschenden Goldspezies auf die Trägeroberfläche schon nach wenigen Minuten erfolgen kann. Als Beispiel für die Herstellung von Goldkatalysatoren mit 2 wt% Gold und mit Aluminiumoxid als Trägermaterial werden DP-Urea-Methoden beschrieben, bei denen die Goldkomponente annähernd vollständig nach ca. 20 min auf dem Aluminiumoxid adsorbiert ist [120]. In Anlehnung an diese Erkenntnisse

wurde die Rührzeit für die in dieser Arbeit verwendete DP-Urea-Methode auf 30 min verkürzt. Die verwendete DP-Urea-Methode ist in Abb. 6-1 schematisch dargestellt.

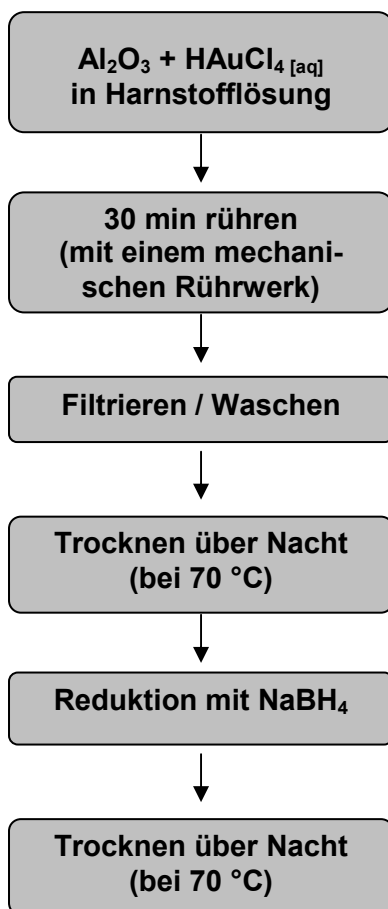


Abb. 6-1: Schematische Darstellung der DP-Urea-Methode für die Herstellung von sphärischen Goldkatalysatoren

Während der Herstellung der sphärischen Goldkatalysatoren nach der DP-Urea-Methode ist eine schnelle Entfärbung der anfänglich gelben Reaktionslösung zu erkennen. Daraus ist ersichtlich, dass eine Adsorption der vorherrschenden Goldspezies auf der Aluminiumoxidoberfläche stattfindet. Die getrockneten Aluminiumoxidpartikel zeigen eine der Goldmenge entsprechende intensive Gelbfärbung. Nach der Reduktion mit NaBH_4 stellt sich die für Goldnanopartikel typische Violett- bzw. Rotbraunfärbung ein. Für die Herstellung von Trägerkatalysatoren wurden ausschließlich Partikel verwendet, die 3 h bei 550 °C kalziniert wurden.

Da der Edelmetallgehalt bei Katalysatorherstellungsmethoden als kritische Größe gilt, wurde die Edelmetallbeladung einiger präparierter sphärischer Goldträgerkatalysatoren untersucht. Dazu wurden Trägerkatalysatoren mit einem Sollgoldgehalt von 0,3, 0,5 und 1,0 wt% auf selbstpräparierten sphärischen Aluminiumoxidpartikeln hergestellt und deren Edelmetallbeladung mittels ICP / OES bestimmt. Als Träger wurden Aluminiumoxid-

kugeln der Spezifikation 252 μ m-30(PSB)-5-1,2 verwendet. In Abb. 6-2 sind die Goldgehalte der entsprechenden Katalysatoren dargestellt.

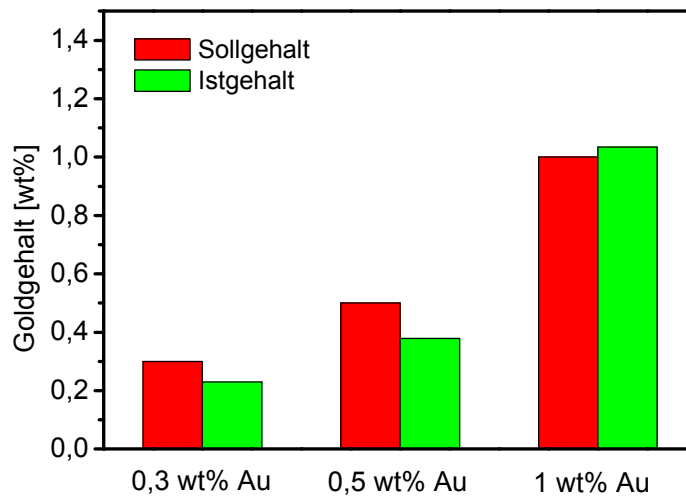


Abb. 6-2: Vergleich von Sollgoldgehalt und Istgoldgehalt sphärischer Katalysatoren mit unterschiedlichen Goldbeladungen. Es wurden 252 μ m-30(PSB)-5-1,2 Aluminiumoxidpartikel als Trägermaterial verwendet.

Bei 1,0 wt% Goldbeladung entspricht der Istgoldgehalt dem Sollgoldgehalt, wohingegen bei 0,3 und 0,5 wt% ein leichter Goldverlust zu beobachten ist. Die Goldverluste liegen dabei prozentual bei 24 % bei einer Goldbeladung von 0,5 wt% bzw. bei 23 % bei 0,3 wt%. Zwar lassen sich geringe Goldverluste durch einen möglichen Abrieb der Aluminiumoxidpartikel während der Herstellung erklären, allerdings würde dieses Phänomen bei allen Katalysatoren in Abb. 6-2 auftreten.

Bei Deposition-Precipitation-Methoden kann der pH-Wert während der Katalysatorpräparation einen entscheidenden Einfluss auf die Abscheidung des Edelmetalls auf die Trägeroberfläche haben [117, 119, 166]. Aus diesem Grund wurde bei der Herstellung der in Abb. 6-2 gezeigten Katalysatoren zusätzlich der pH-Wert während der Präparation gemessen und dokumentiert. In Abb. 6-3 sind die gemessenen pH-Wertverläufe während der Katalysatorherstellung dargestellt. Dabei liegen die beiden pH-Wertverläufe für 0,3 und 0,5 wt% Goldbeladung annähernd übereinander und erreichen nach ca. 15 – 20 min einen pH-Wert von 6. Der pH-Wert für die 1 %ige Goldbeladung hingegen verläuft bei deutlich geringeren pH-Werten und erreicht am Ende der Präparation nach 30 min einen pH-Wert von 5. Diese pH-Wertverläufe während der Präparation lassen sich durch die unterschiedlichen Mengen an der sauer reagierenden Tetrachlorogoldsäure erklären. Der pH-Wert liegt dabei mit zunehmender Tetrachlorogoldsäuremenge in einem niedrigeren pH-Wertbereich.

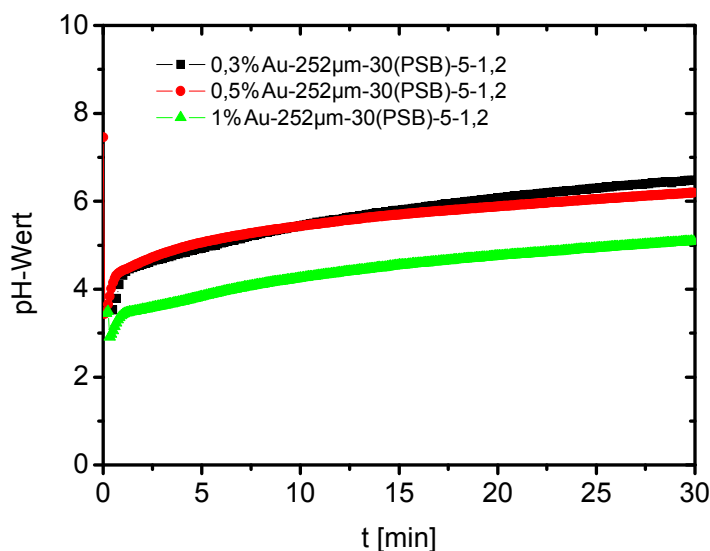


Abb. 6-3: Entwicklung des pH-Wertes während der Herstellung von Goldkatalysatoren mit unterschiedlichen Goldbeladungen.

Der Anstieg des pH-Wertes erfolgt dabei durch die Zersetzung des Harnstoffes mit gleichzeitiger Freisetzung von Ammoniak [167] und durch die Adsorption der Goldspezies auf der Trägermaterialoberfläche. Bei Deposition-Precipitation-Methoden nimmt die abgeschiedene Goldmenge bei pH-Werten kleiner 6 zu [168, 169] bzw. mit steigendem pH-Wert ab. Während der Präparation liegen in der Reaktionslösung vom pH-Wert abhängige, unterschiedliche anionische und neutrale Goldkomplexe vor [170]. Generell zeigen diese anionischen Goldkomplexe eine elektrostatische Wechselwirkung mit der Aluminiumoxidoberfläche und adsorbieren an positiv geladenen Adsorptionsstellen. Unterhalb des isoelektrischen Punktes (pH ~ 9) ist die Aluminiumoxidoberfläche teilweise positiv geladen. Mit steigendem pH-Wert wird die Anzahl an positiven Adsorptionsstellen erniedrigt, wodurch die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Goldkomplexen und der Trägeroberfläche herabgesetzt wird. Mit sinkendem pH-Wert steigt die Anzahl der positiven Adsorptionsstellen und die Wechselwirkung zwischen Aluminiumoxidoberfläche und den Goldkomplexen nimmt zu. Da der pH-Wert bei einer Goldbeladung von 1,0 wt% bei der Herstellung der Katalysatoren deutlich kleiner ist als bei 0,3 bzw. 0,5 wt%, liegt eine stärkere Adsorption der Goldkomplexe vor, wodurch die gesamte Goldmenge während der Präparation abgeschieden werden kann. Aus diesen Gründen kann es allgemein bei Deposition-Precipitation-Methoden infolge steigender pH-Werte zu einem Goldverlust während der Katalysatorherstellung kommen. In Gegenwart von Ammoniak können sich schwerlösliche Aminokomplexe bilden, die ebenfalls zur Verringerung der Goldbeladung beitragen würden [18]. Da die ermittelten Goldverluste bei der verwendeten DP-Urea-Methode in einem vertretbaren Bereich liegen, ist dies eine geeignete Herstellungsmethode für sphärische Goldträgerkatalysatoren.

Neben der Goldbeladung ist eine hohe Reproduzierbarkeit einer Katalysatorherstellung ein wichtiges Qualitätsmerkmal bei der Katalysatorpräparation. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit bei der verwendeten DP-Urea-Methode wurden verschiedene selbstpräparierte und kommerziell erworbene Aluminiumoxidkugeln (Fa. Sasol Germany) eingesetzt und hinsichtlich ihrer Goldbeladungen untersucht. Da sich geringe Goldbeladungen förderlich für die Aktivität von Goldträgerkatalysatoren in der Glucoseoxidation erwiesen [18], wurde für die Untersuchung der Reproduzierbarkeit eine Goldbeladung von 0,3 wt% gewählt. Als Trägermaterialien wurden Aluminiumoxidkugeln mit einem Durchmesser zwischen 220 und 255 μm verwendet. Die Böhmithydrossole zur Partikelherstellung bestanden aus 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure. Für die Fertigung der Trägermaterialien wurden die reinen Böhmit Pural SB, Disperal, Disperal HP 14 und zwei Mischungsböhmit der Zusammensetzung 10 wt% Pural SB / 20 wt% Disperal HP 14 und 20 wt% Pural SB / 10 wt% Disperal HP 14 verwendet. In Abb. 6-4 sind die entsprechenden Soll- und Istgoldgehalte dargestellt. Die ermittelten Istgoldgehalte aus Abb. 6-4 liegen dabei zwischen 66 und 77 %. Es ist eine leichte Zunahme des Goldverlustes mit steigendem Disperal HP 14-Anteil zu erkennen. Dieser Goldverlust entsteht durch einen während der Präparation auftretenden Abrieb. Dieser goldbehaftete Abrieb sorgt für eine Verringerung der Goldbeladung des fertigen Katalysators. Dieser verstärkte Abrieb entspricht den zuvor gefundenen Ergebnissen, dass Aluminiumoxidpartikel, die auf reinem Disperal HP 14 basieren, eine geringere mechanische Stabilität besitzen als Partikel, die aus reinem Pural SB und Disperal hergestellt wurden. Bei Trägermaterialien basierend auf Pural SB und Disperal und den gekauften Aluminiumoxidkugeln wurden keine Trübungen während der Herstellung beobachtet. Neben der Verwendung unterschiedlicher Materialien war es ebenfalls Ziel dieser Arbeit, Goldkatalysatoren mit unterschiedlichen Durchmessern herzustellen. Besonders interessant sind Katalysatoren mit kleinen Durchmessern, bieten sie doch die Möglichkeit, auftretende Diffusionslimitierungen abzuschwächen. Da die Goldbeladung während der Herstellung auch eine Abhängigkeit von der Partikelgröße haben könnte, wurden unterschiedlich große Trägermaterialien für die Herstellung von Goldkatalysatoren verwendet und deren Goldbeladungen ermittelt. Zur Untersuchung des Einflusses des Partikeldurchmessers auf die Goldbeladung wurden von Pural SB und Disperal unterschiedlich große Trägermaterialien hergestellt und für die Goldkatalysatorpräparation verwendet. Für die Herstellung der Aluminiumoxidpartikel im Größenbereich von 50 - 260 μm mit dem Strahlschneider-Verfahren wurden Böhmithydrossole der Zusammensetzung 30 wt% Böhmitpulver, 5 wt% Harnstoff und 1,2 wt% Salpetersäure verwendet. Die ermittelten Goldgehalte sind in Abb. 6-5 dargestellt. Über die gesamten Messungen zeigen sich keine Abhängigkeiten der Goldbeladung von der Partikelgröße.

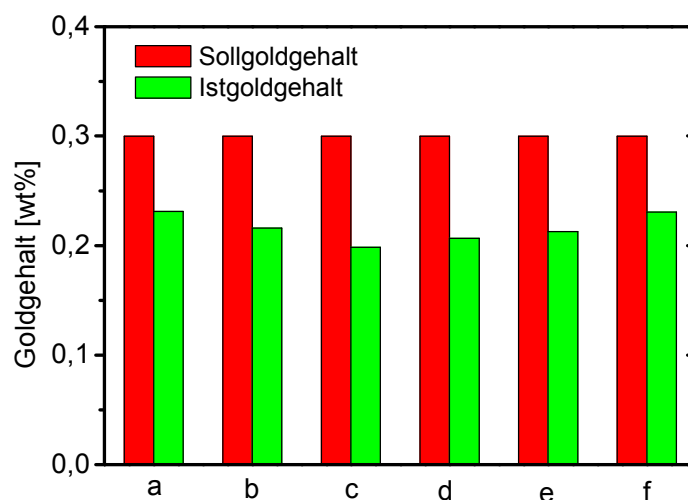


Abb. 6-4: Vergleich von Soll- und Istgoldgehalt verschiedener sphärischer Katalysatoren der Spezifikationen 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 (a), 0,3%Au-232µm-20(PSB)10(HP 14)-5-1,2 (b), 0,3%Au-235µm-10(PSB)20(HP 14)-5-1,2 (c), 0,3%Au-238µm30(HP 14)-5-1,2 (d), 0,3%Au-219µm-30(DIS)-5-1,2 (e) und 0,3%Au-942µm- Fa. Sasol Germany (f).

Ebenfalls werden die zuvor beschriebenen geringen Unterschiede der Böhmiten bestätigt, was durch die geringen Standardabweichungen der Messungen untereinander bestätigt wird. Für Pural SB liegt die größenunabhängige Goldbeladung bei einem Sollgoldgehalt von 0,3 wt% bei $77 \pm 2 \%$ und für Disperal bei $72 \pm 4 \%$.

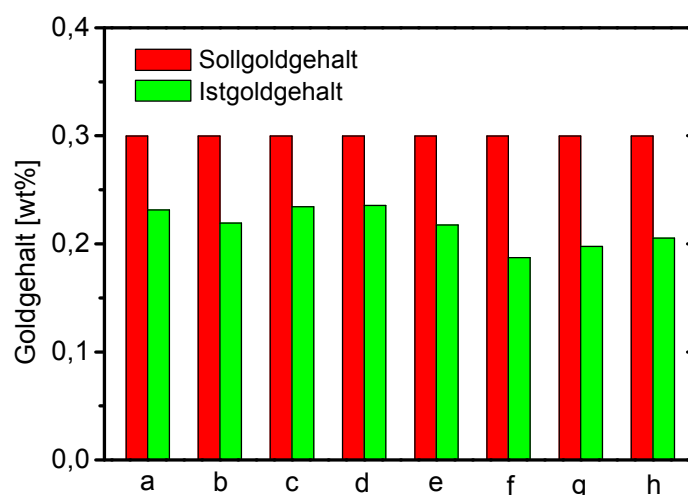


Abb. 6-5: Vergleich von Soll- und Istgoldgehalt verschiedener sphärischer Katalysatoren der Spezifikationen 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 (a), 0,3%Au-239µm-30(PSB)-5-1,2 (b), 0,3%Au-179µm-30(PSB)-5-1,2 (c), 0,3%Au-119µm-30(PSB)-5-1,2 (d), 0,3%Au-219µm-30(DIS)-5-1,2 (e), 0,3%Au-111µm-30(DIS)-5-1,2 (f), 0,3%Au-76µm-30(DIS)-5-1,2 (g) und 0,3%Au-50µm-30(DIS)-5-1,2 (h).

Weil die tatsächlichen Goldbeladungen der hergestellten Goldträgerkatalysatoren zur Berechnung der spezifischen Aktivität verwendet werden, sind zur besseren Übersicht die prozentualen Goldbeladungen und die entsprechenden Korrekturfaktoren zur Aktivitätsberechnung in Tab. 6-1 aufgeführt.

Tab. 6-1: Tatsächliche Goldbeladungen und die entsprechenden Korrekturfaktoren für die Aktivitätsberechnungen der Goldkatalysatoren mit 0,3 wt% Sollgoldgehalt

Aluminiumoxidpartikel	Tatsächliche Goldbeladung [wt%]	Korrekturfaktor für die Aktivitätsberechnung
30(PSB)-5-1,2	0,231	1,30
20(PSB)10(HP 14)-5-1,2	0,216	1,39
10(PSB)20(HP 14)-5-1,2	0,198	1,51
30(HP 14)-5-1,2	0,207	1,45
30(DIS)-5-1,2	0,216	1,39
Sasol Germany	0,231	1,30

Zur Übersichtlichkeit werden die verwendeten Goldkatalysatoren im weiteren Verlauf mit ihren Sollgoldgehalten bezeichnet, wobei zur Berechnung der Aktivität die Istgoldgehalte verwendet werden.

Bedingt durch die eingesetzte Herstellungsmethode war zu erwarten, dass sich bei den sphärischen Trägermaterialien Schalenkatalysatoren ausbilden. Rein äußerlich waren dafür keine Anzeichen vorhanden. Zur Dokumentation und Abschätzung einer möglichen Schale wurden hierzu Dünnschnitte von zwei ausgewählten Katalysatoren angefertigt. Dazu wurden die beiden Beispielkatalysatoren der Spezifikationen 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 und 0,3%Au-942µm-Fa. Sasol Germany in flüssiges Polyethylenglykol 35000 (Smp. = 64 – 66 °C) gegeben, Dünnschnitte mit Hilfe eines Mikrotoms angefertigt und diese Dünnschnitte anschließend fotodokumentiert. Aus Abb. 6-6 ist klar zu erkennen, dass es sich bei beiden Beispielkatalysatoren um Schalenkatalysatoren handelt. Es ist im Dünnschnitt von 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 neben einer intensiven Violettfärbung in den Randgebieten auch eine leichte Färbung im Inneren zu erkennen. Diese Färbung lässt sich auf die Dicke der Dünnschnitte zurückführen, da es mit dem verwendeten Mikrotom nicht möglich ist, Dünnschnitte mit einem Scheibendurchmesser geringer als ca. 150 µm herzustellen. Somit handelt es sich beim Katalysator 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 um eine Katalysatorhalbkugel und beim Katalysator 0,3%Au-942µm-Fa. Sasol Germany um eine Katalysatorscheibe. Daraus lassen sich das gefärbte Innere des 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2- bzw. die ungefärbten Bereiche des 0,3%Au-942µm-Fa. Sasol Germany-Katalysators erklären. Die fotometrische Vermessung der Schalenkatalysatoren ergaben für den 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2-

Katalysator eine Schalendicke von ca. 32 μm bzw. für den 0,3%Au-942 μm -Fa. Sasol Germany-Katalysator ca. 43 μm . Für Goldkugelkatalysatoren mit Durchmessern von ca. 0,8 mm und 1 wt% Goldbeladungen sind aus der Literatur Schalendicken von ca. 50 μm bekannt [172]. Somit liegen die in dieser Arbeit ermittelten Schalendicken größerer Kugelkatalysatoren im bekannten Größenbereich. Ein Vergleich der Schalendicken von Kugelkatalysatoren mit Durchmessern kleiner als 300 μm ist nicht möglich, da diese Katalysatorgröße zuvor nicht zugänglich gewesen ist. Weiterhin können Goldkonzentrationen, die nicht mit dem menschlichen Auge erkennbar sind, zu einer Unterschätzung der Schalendicke führen.

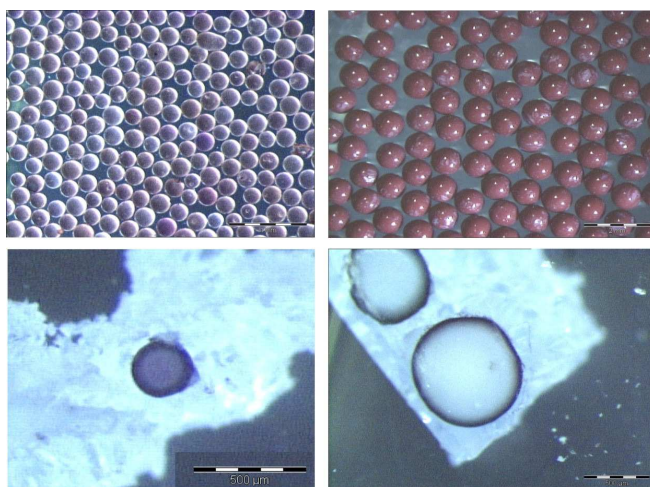


Abb. 6-6: Goldträgerkatalysatoren mit den zugehörigen Dünnschnitten: 0,3%Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2 (oben links), Dünnschnitt 0,3%Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2 (unten links), 0,3%Au-942 μm -Sasol Germany (oben rechts) und Dünnschnitt 0,3%Au-942 μm -Sasol Germany (unten rechts)

6.2 Kinetik sphärischer Goldträgerkatalysatoren in der Oxidation von D-Glucose

Für die praktische Anwendung heterogener Katalysatoren sind umfangreiche Kenntnisse über die Selektivität, Aktivität und Langzeitstabilität der verwendeten Katalysatoren unerlässlich.

Für die Untersuchung der Kinetik der hergestellten Goldträgerkatalysatoren wurden aus diesem Grund verschiedene Goldträgerkatalysatoren eingesetzt und ausgewählte Parameter in der Glucoseoxidation variiert. Es wurde dabei der Einfluss der Glucosekonzentration, der Temperatur, der Katalysatormenge und der Goldbeladung auf die Glucoseoxidation mit sphärischen Goldträgerkatalysatoren untersucht. Zudem wurde der Durchmesser der Katalysatoren variiert und sphärische Aluminiumoxidpartikel für die Herstellung der Goldträgerkatalysatoren verwendet, die aus unterschiedlichen Böh-

mithydrosolen präpariert wurden. Hierbei sollte speziell der Einfluss der verschiedenen Textureigenschaften der Trägermaterialien auf die Aktivität bzw. auf die mögliche Limitierung durch Porendiffusion untersucht werden.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die einzelnen Versuchsreihen der Kinetikuntersuchung unter den in Kap. 4.8 beschriebenen Standardbedingungen durchgeführt. Die in dieser Arbeit gewählten Standardbedingungen werden in ähnlicher Form auch in zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Glucoseoxidation mit pulverförmigen Goldkatalysatoren und Aluminiumoxid als Trägermaterial verwendet [18, 43, 120]. In diesem Zusammenhang wird beispielsweise eine positive Abhängigkeit der Aktivität von pulverförmigen Goldkatalysatoren mit steigendem pH-Wert beschrieben, allerdings ist diese Aktivitätssteigerung mit zunehmendem pH-Wert von einer Selektivitätsabnahme begleitet, welche auf die Zunahme basenkatalysierter Nebenreaktionen zurückgeführt wird [18]. Zudem handelt es sich bei Aluminiumoxid um ein amphoteres Oxid, welches sich in starken Säuren und Basen löst. Dementsprechend sollte ein pH-Wert von $\text{pH} = 10$ nicht überschritten werden. Aus den genannten Gründen wird auf dem Gebiet der Glucoseoxidation und somit auch in dieser Arbeit ein pH-Wert von $\text{pH} = 9$ bei der Glucoseoxidation eingehalten. Andere Reaktionsbedingungen wie beispielsweise die Rührgeschwindigkeit sind dabei nicht aus der Literatur abzuleiten da sie sich immer nach dem spezifischen Versuchsaufbau der jeweiligen Arbeiten richten.

6.2.1 Selektivität der Glucoseoxidation mit sphärischen Goldträgerkatalysatoren

Die effektive Nutzung der verwendeten Ressourcen und der Energie sowie die Vermeidung aufwendiger Aufarbeitungsschritte sind heutzutage Grundvoraussetzungen für den erfolgreichen Einsatz von Katalysatoren in der Industrie. Dabei spielt die Selektivität eine zentrale Rolle in heterogen katalysierten Reaktionen.

In der Vergangenheit wurden bereits Selektivitäten von Goldkatalysatoren bei der Glucoseoxidation von annähernd 100 % zu Gluconsäure beschrieben. Bei diesen Goldkatalysatoren handelt es sich um goldgeträgerte Kolloide [42] bzw. um Goldkatalysatoren mit pulverförmigem TiO_2 [137, 138] und pulverförmigem Al_2O_3 [120, 139, 140] als Trägermaterial.

Die Ermittlung der Aktivitäten und damit der kinetischen Daten in dieser Arbeit mit einer pH-Stat-Titration beruhen auf einer 100 %igen Selektivität der Glucoseoxidation mit den verwendeten Goldkatalysatoren zu Gluconsäure. Zur Dokumentation der Richtigkeit dieser Annahme wurden bei einem Versuch unter Standardbedingungen ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $c(\text{D-Glucose}) = 100\text{ mmol l}^{-1}$, Katalysatormenge = 1 g, Sauerstoffflussrate = 500 ml min^{-1} und Reaktionsvolumen = 500 ml) Proben entnommen. Diese Proben

wurden mittels HPLC vermessen und die Selektivität zu Gluconsäure nach Gl. 6-1 bestimmt. Als Katalysator kam dabei der selbsthergestellte Goldträgerkatalysator der Spezifikation 0,3 % Au-252 µm-30(PSB)-5-1,2 zum Einsatz.

$$S_p = \frac{n_{\text{Produkt}}}{\sum n_{\text{Produkte}}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 6-1})$$

In Abb. 6-7 sind die ermittelten Glucose- und Gluconsäurekonzentrationen dargestellt. Zusätzlich sind die entsprechenden Selektivitäten und die theoretische, aus der dokumentierten Natronlauge dosage umgerechnete Natronlaugekonzentration aufgetragen. Dabei nimmt die Glucosekonzentration in gleichem Maße ab, wie die Gluconsäurekonzentration steigt. Bis zum Erreichen des Vollumsatzes nach ca. 5 h liegt die Selektivität der Reaktion ausschließlich bei ~ 100 %. Diese außergewöhnlich hohen Selektivitätswerte entsprechen bereits veröffentlichten Ergebnissen auf Basis pulverförmiger Goldkatalysatoren [18, 43, 140]. Im industriellen Einsatz würde diese spezielle Reaktion nach ca. 5 h abgebrochen werden und es würde eine reine Gluconsäurelösung erhalten werden. Daneben ist bei einer späteinsetzenden Weiterreaktion ein leichtes Absinken der Selektivität der Gluconsäure nach ca. 20 h auf ca. 96 % zu erkennen. Diese Verringerung der Selektivität wird mit dem gleichzeitigen Auftreten bekannter Nebenprodukte der Glucoseoxidation in den HPLC Proben begleitet (vgl. Abb. 4-18).

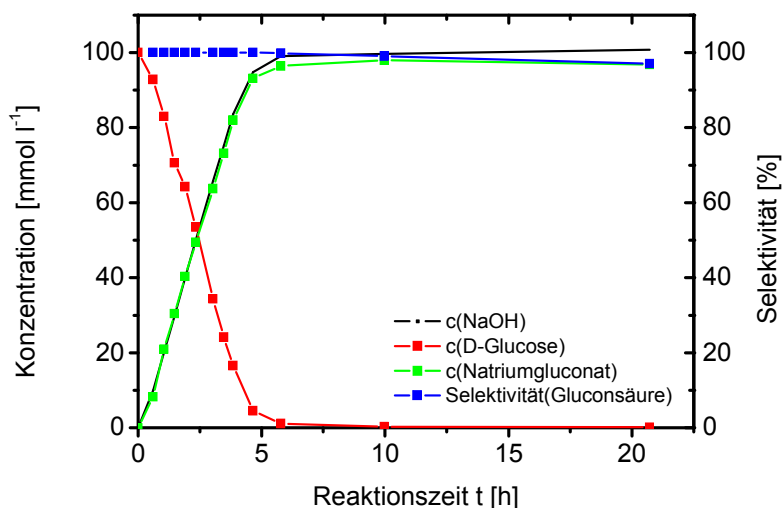


Abb. 6-7: Konzentrations-Selektivitäts-Zeit-Diagramm für die Glucoseoxidation mit Sauerstoff unter Verwendung des selbsthergestellten Goldträgerkatalysators der Spezifikation 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2

Anhand dieser Beispielreaktion wird ebenfalls die Annahme zur Berechnung der spezifischen Aktivität der Katalysatoren bestätigt, dass die verbrauchte Glucose gleich der

Menge an entstandener Gluconsäure bzw. gleich der dosierten Natronlaugemenge ist. Dieses lässt sich an den beiden übereinanderliegenden Graphen der Gluconsäure- und Natronlaugekonzentration erkennen. Daneben sind die Beträge an Glucoseab- bzw. Gluconsäurezunahme in den jeweiligen Zeiträumen gleich. Aus der Auswertung der maximalen Steigung der theoretischen Natronlaugekonzentration wird eine spezifische Aktivität von $83 \text{ mmol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ für die Beispielreaktion erhalten.

Bei den nachfolgenden Ergebnissen wird hinsichtlich der Aktivität ebenfalls eine 100 %ige Selektivität über die Reaktionsverläufe angenommen.

6.2.2 Einfluss der Katalysatormenge

Die verwendete Katalysatormenge kann neben klassischen Einflussgrößen wie Temperatur oder pH-Wert ebenfalls einen Einfluss auf die Aktivität der verwendeten Trägerkatalysatoren besitzen.

Bei der untersuchten Glucoseoxidation mit Sauerstoff liegen Glucose und Sauerstoff als im Wasser gelöste Moleküle vor. Die Löslichkeitsgrenze der Glucose liegt bei einer Temperatur von $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei ca. 4469 mmol l^{-1} bzw. $61,8 \text{ wt\%}$ [174], wohingegen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar, einer Temperatur von $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} die Sauerstofflöslichkeit bei ca. $0,96 \text{ mmol l}^{-1} (\text{O}_2)$ liegt [18]. Somit stellt der Sauerstoff schon bei einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} eine Mangelkomponente in der Reaktionslösung dar. Bei der Reaktionsdurchführung wird der gelöste Sauerstoff durch Einblasen von gasförmigem Sauerstoff nachgeliefert. Dabei sind zwei Filmdiffusionsvorgänge und Stoffübergänge zu berücksichtigen: zum Einen durch die Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht und zum Anderen von der Flüssigkeit zur Oberfläche des Katalysators. Das Ausmaß der Filmdiffusionsgrenzschichten ist von der Beschaffenheit der Phasen sowie der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Durch die bewusst hoch gewählten Rührgeschwindigkeiten der Experimente kann eine Filmdiffusionslimitierung der Experimente am Katalysatorkorn ausgeschlossen werden. Ist der Sauerstoffverbrauch durch die Reaktion größer als die Sauerstoffmenge, die durch den Gas-Flüssigkeits-Stoffübergang (Filmdiffusion) ausgeglichen werden kann, kommt es zu einer Verarmung an Sauerstoff in der Reaktionslösung und damit zu einer Sauerstofflimitierung der Reaktion. Ein höherer Sauerstoffverbrauch während der Reaktion kann beispielsweise durch eine Erhöhung der Katalysatormenge bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen hervorgerufen werden.

Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge und dem Ausschluss einer Sauerstofflimitierung wurde der Einfluss der Katalysatormasse auf die Glucoseoxidation mit Sauerstoff untersucht. Hierzu wurde die Masse des selbsthergestellten Trägerkatalysators der Spezifikation $0,3\% \text{Au-}252\mu\text{m-}30(\text{PSB})\text{-}5\text{-}1,2$ im Bereich von $1 - 8 \text{ g l}^{-1}$ variiert, wobei alle

weiteren Reaktionsparameter konstant gehalten wurden. In Abb. 6-8 sind die ermittelten Reaktionsraten in mmol min^{-1} der Experimente dargestellt. Die Reaktionsrate nimmt bis zu einer Katalysatorkonzentration von mindestens 2 g l^{-1} konstant zu und zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Ab einer Katalysatorkonzentration von 4 g l^{-1} weichen die ermittelten Reaktionsraten deutlich von diesem linearen Verhalten ab und liegen unterhalb der Ursprungsgeraden. Die geringere Zunahme der Reaktionsrate mit zunehmender Katalysatorkonzentration lässt auf eine einsetzende Sauerstofflimitierung der Reaktion ab Katalysatorkonzentrationen von 2 g l^{-1} schließen. Bei allen weiteren diskontinuierlichen katalytischen Reaktionen mit sphärischen Goldkatalysatoren wurde eine Katalysatorkonzentration von 2 g l^{-1} nicht überschritten.

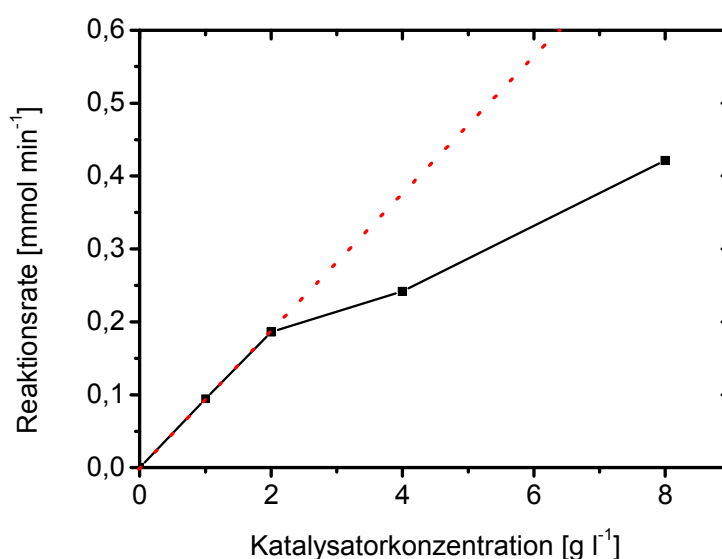


Abb. 6-8: Reaktionsrate von selbsthergestellten Goldträgerkatalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2 bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen. Die Versuche wurden unter Standardbedingungen durchgeführt.

In der Literatur werden für pulverförmige Goldkatalysatoren mit einer Goldbeladung von 0,3 wt% und ähnlichen Reaktionsbedingungen Grenzwerte hinsichtlich der Katalysatorkonzentration von $0,4 \text{ g l}^{-1}$ beschrieben [18]. Dieser Grenzwert wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit für Experimente mit pulverförmigen Goldkatalysatoren als Richtwert angenommen und ebenfalls nicht überschritten.

6.2.3 Einfluss der D-Glucosekonzentration

Die mögliche Glucosekonzentration und deren Einfluss auf die Kinetik der katalytischen Oxidation mit Goldkatalysatoren sind wichtige Erkenntnisse für eine spätere industrielle

Anwendung. In bisherigen Veröffentlichungen zu dieser Thematik werden katalytische Glucoseoxidationen beschrieben, die eine Abhängigkeit der Aktivität von der Glucosekonzentration besitzen [18, 175]. Daneben sind ebenfalls Glucoseoxidationen bekannt, die weitgehend konzentrationsunabhängig sind [136].

Zur Untersuchung des Einflusses auf die Aktivität der selbsthergestellten sphärischen Goldkatalysatoren wurde die Glucosekonzentration im Bereich von 10 - 750 mmol l⁻¹ (ca. 0,2 - 13 wt%) für die Oxidation mit Sauerstoff bzw. von 10 - ca. 2600 mmol l⁻¹ (ca. 0,2 - 40 wt%) für die Oxidation mit Wasserstoffperoxid variiert. Aufgrund der teilweise hohen Glucosekonzentrationen wurde die Konzentration der Natronlauge erhöht, um das zudosierte Volumen der Lauge so gering wie möglich zu halten. Die Reaktionen wurden bei einem pH-Wert von pH = 9 und bei einer Temperatur von T = 40 °C unter Standardbedingungen durchgeführt.

In Abb. 6-9 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten der einzelnen Versuche dargestellt. Hierbei liegen die Werte für die spezifische Aktivität der Glucoseoxidation mit Sauerstoff deutlich unter den Werten der Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Die Kurvenverläufe der beiden Graphen unterscheiden sich ebenfalls. Die spezifische Aktivität der Glucoseoxidation mit Sauerstoff steigt bis zu einer Glucosekonzentration von 100 mmol l⁻¹ an, bleibt anschließend annähernd konstant und sinkt ab einer Glucosekonzentration von 500 mmol l⁻¹ wieder deutlich ab. Im Vergleich dazu steigt die Aktivität der Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich an. Die Zunahme der spezifischen Aktivität nimmt dabei mit steigender Glucosekonzentration ab und ähnelt einem asymptotischen Kurvenverlauf. Ein asymptotischer Kurvenverlauf bzw. eine mögliche Aktivitätsverringerung bei einer weiteren Erhöhung der Glucosekonzentration konnte nicht untersucht werden, da die Verwendung höherer Glucosekonzentrationen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau nicht möglich war.

Bei der Oxidation mit Sauerstoff ist die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung im Vergleich zur Glucosekonzentration äußerst gering. Dieses Ungleichgewicht nimmt mit steigender Glucosekonzentration weiter zu. Zusätzlich wird dieses Verhältnis zwischen Glucose- und Sauerstoffkonzentration durch eine abnehmende Sauerstofflöslichkeit bei zunehmender Glucosekonzentration verstärkt. Allgemein sinkt die Sauerstofflöslichkeit von 0,972 mmol l⁻¹ (O₂) bei einer Temperatur von T = 40 °C, 1 bar Sauerstoffdruck und einer Glucosekonzentration von 100 mmol l⁻¹ auf 0,766 mmol l⁻¹ bei einer Glucosekonzentration von 1000 mmol l⁻¹ ab. Die durchgeführten Versuche mit Sauerstoff als Oxidationsmittel sind dementsprechend unter leicht unterschiedlichen Ausgangsbedingungen durchgeführt und somit mit einem geringen experimentellen Fehler versehen.

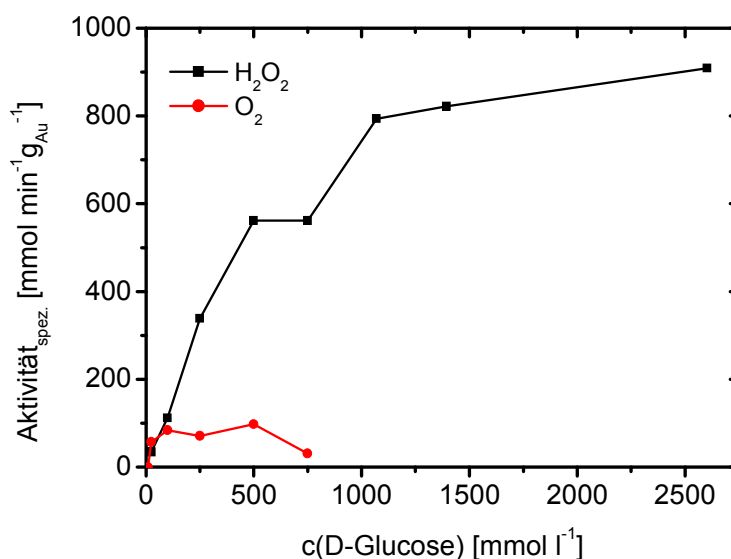


Abb. 6-9: Spezifische Aktivitäten von selbsthergestellten sphärischen Goldkatalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 bei unterschiedlichen Glucosekonzentrationen mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Die Versuche wurden bei einem pH-Wert von pH = 9, bei einer Temperatur von $T = 40\text{ °C}$ und bei einer Katalysatorkonzentration von $c_{\text{Kat}} = 2\text{ g l}^{-1}$ durchgeführt.

Der in dieser Arbeit ermittelte Kurvenverlauf ist in ähnlicher Form für pulverförmige Katalysatoren aus der Literatur bekannt [175]. Dabei wird eine annähernd gleichbleibende spezifische Aktivität für Glucosekonzentrationen zwischen $100 - 500\text{ mmol l}^{-1}$ beschrieben. Die eigentliche Reaktion bzw. Gluconsäure als Produkt selbst können ebenso zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die entstehende Säure innerhalb des Katalysators lokal zu einer Verringerung des pH-Wertes führt. Die entstehende Gluconsäure wird in der Reaktionslösung durch die dosierte Natronlauge neutralisiert und der pH-Wert konstant gehalten. Innerhalb der Katalysatorpartikel erfolgt die Neutralisierung der Gluconsäure durch Diffusion der Natronlauge und ist somit verlangsamt. Die Konzentration an aktiven Zentren sollte erwartungsgemäß von außen nach innen sinken, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit in den äußeren Schichten am größten ist. Dadurch sinkt der pH-Wert schon in diesen äußeren Katalysatorschichten deutlich ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation nimmt mit sinkendem pH-Wert ab [18, 42, 175]. Dadurch wird eine geringere, nach außen messbare Reaktionsgeschwindigkeit erhalten. Weiterhin kann es bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu einer Verarmung an Sauerstoff innerhalb der Katalysatoren kommen, was ebenfalls zu einer Verringerung der spezifischen Aktivität führen würde. Vermutlich handelt es sich um eine Kombination der genannten Effekte. Die Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid unterscheidet sich nicht nur im Kurvenverlauf, sondern auch bei den Voraussetzungen der Reaktion deutlich von der Glucoseoxidation mit Sauerstoff. Beispielsweise ist das Verhältnisse zwischen dem Oxidationsmit-

tel Wasserstoffperoxid und dem Reaktanden Glucose während der gesamten Reaktion deutlich größer als es bei der Glucoseoxidation mit Sauerstoff der Fall ist. Wasserstoffperoxid wird leicht überstöchiometrisch (110 % in Bezug auf die Glucosemenge) und portionsweise (in ~ 10 % Schritten) in die Reaktionslösung gegeben (vgl. Kap. 4.8.1.2). Die Sauerstoffkonzentration $c(\text{O})$ ist nur bei einer Glucosekonzentration von 10 mmol l^{-1} für die beiden Versuchsdurchführungen gleich. Bei einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} ist die Sauerstoffkonzentration $c(\text{O})$ bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid ca. 10-mal bzw. bei einer Glucosekonzentration von 750 mmol l^{-1} ca. 75-mal größer als bei der Glucoseoxidation mit Sauerstoff. Eine schrittweise Zugabe von Wasserstoffperoxid ist dabei von Vorteil, da sich Wasserstoffperoxid in hohen Konzentrationen an den Goldträgerkatalysatoren in Wasser und Sauerstoff (O_2) zersetzen kann. Dieses kann bei einer einmaligen Zugabe der Wasserstoffperoxidmenge durch ausgasenden Sauerstoff beobachtet werden. Dieses Ausgasen führt zu einer Verringerung der Wasserstoffperoxidmenge, die für die Glucoseoxidation zur Verfügung steht, und somit zu einem unvollständigen Glucoseumsatz. Wird hingegen das Wasserstoffperoxid schrittweise hinzugegeben, findet kein Ausgasen von Sauerstoff statt und es kann eine gleichmäßige und vollständige Glucoseoxidation beobachtet werden. Die Selektivität der Glucoseoxidation liegt ebenfalls bei annähernd 100 % [181]. In Abb. 6-10 sind beispielhaft die Titrationskurven für die Glucoseoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid für eine Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} dargestellt. Beide Reaktionen erreichen einen Vollumsatz und unterscheiden sich nur in der Steigung und damit in der spezifischen Aktivität.

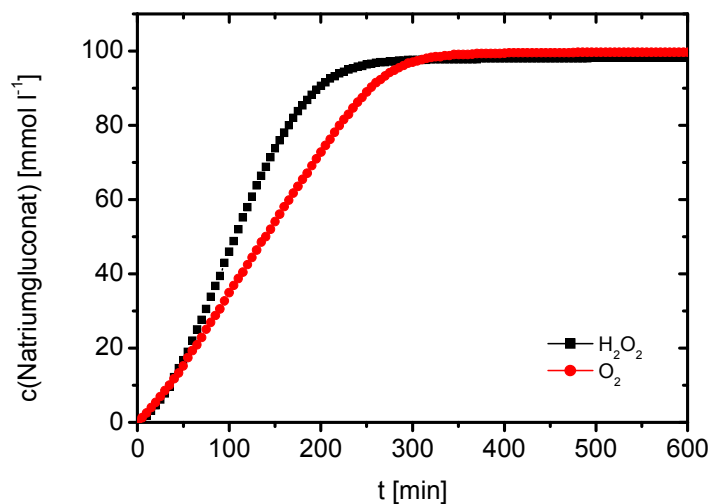


Abb. 6-10: Beispiele von Titrationskurven für die Glucoseoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid für eine Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} . Es wurde der Katalysator der Spezifikation 0,3%Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2 verwendet. Die Versuche wurden bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 9$, bei einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ und einer Katalysatorkonzentration von $c_{\text{Kat}} = 2 \text{ g l}^{-1}$ durchgeführt.

Da Wasserstoffperoxid als wässrige Lösung stetig hinzugegeben wird und Wasserstoffperoxid mit Wasser uneingeschränkt mischbar ist, kommt es nicht zu einer Verarmung an Oxidationsmittel in der Reaktionslösung. Zudem muss kein Stofftransport aus der Gas- in die Flüssigphase berücksichtigt werden. Bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid liegt die Konzentration ca. 5-mal höher als bei der Oxidation mit Sauerstoff, was sich positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirkt.

Insgesamt sind die präparierten sphärischen Goldkatalysatoren bestens dafür geeignet, in den beiden unterschiedlichen Konzepten der Glucoseoxidation verwendet zu werden. Die beiden Methoden besitzen dabei jeweils Vor- und Nachteile. Mit Wasserstoffperoxid können zwar höhere spezifische Aktivitäten und somit größere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden, allerdings muss dafür ein kostenintensiveres Oxidationsmittel in Kauf genommen werden. Die Glucoseoxidation mit Sauerstoff steht hinsichtlich der Aktivität massiv hinter der Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid, dafür ist Sauerstoff wesentlich günstiger als Wasserstoffperoxid.

6.2.4 Einfluss der Trägermaterialbeschaffenheit

Aus zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse ist bekannt, dass die Verwendung unterschiedlicher Trägermaterialien einen erheblichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften haben kann. Neben der Verwendung verschiedener Oxide wie Al_2O_3 oder TiO_2 können auch unterschiedliche Oxidtypen einer Spezies zu einer Veränderung hinsichtlich der Aktivität, Selektivität bzw. Langzeitstabilität führen.

Da für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten sphärischen Trägermaterialien unterschiedliche Böhmiten als Precursor verwendet worden sind, kann ein Einfluss der verschiedenen Trägermaterialien auf die Aktivität nicht ausgeschlossen werden. Zudem wurden deutliche Unterschiede der verschiedenen Trägermaterialien, wie z.B. Bruchfestigkeit oder Textureigenschaft, bereits gezeigt. Zur Untersuchung des Trägermaterialinflusses auf die Aktivität wurden unterschiedliche Goldträgerkatalysatoren mit einer Goldbeladung von 0,3 wt% hergestellt. Als Trägermaterialien wurden sphärische Aluminiumoxidkugeln verwendet, die aus Böhmithydrosohlen der Zusammensetzungen 30(PSB)-5-1,2, 20(PSB)10(HP 14)-5-1,2, 10(PSB)20(HP 14)-5-1,2 und 30(HP 14)-5-1,2 präpariert wurden. Zum Ausschluss von Diffusionseinflüssen auf die Aktivität wurde von den jeweiligen Katalysatorchargen zusätzlich ein geringer Katalysatoranteil im Achatmörser zermahlen und als Pulver in der Glucoseoxidation eingesetzt. Die Reaktionen wurden bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 9$, bei einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ und bei einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} unter Standardbedingungen durchgeführt. Als Oxidationsmittel wurden Sauerstoff und Wasserstoffperoxid verwendet. Der mittlere

Durchmesser der sphärischen Trägermaterialien wurde mit Hilfe des Strahlschneider-Verfahrens zwischen 232 μm und 252 μm eingestellt. Die ermittelten spezifischen Aktivitäten der einzelnen Reaktionen sind für die Oxidation mit Sauerstoff in Abb. 6-11 und für die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Abb. 6-12 dargestellt.

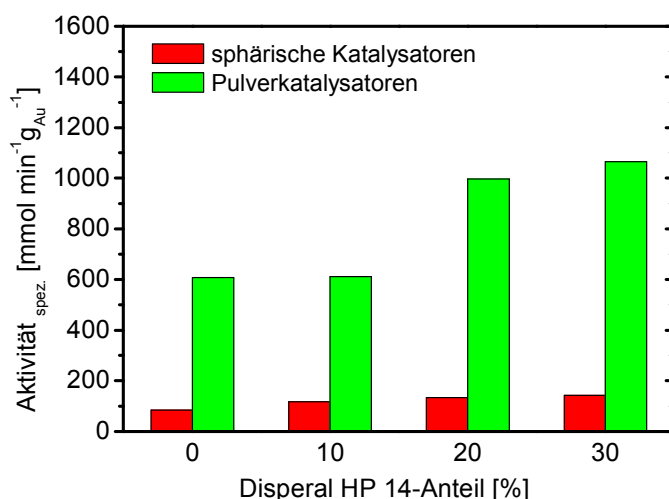


Abb. 6-11: Spezifische Aktivitäten von Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation mit Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Standardbedingungen. Die sphärischen Goldkatalysatoren haben dabei die folgenden Spezifikationen: 0,3%Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2; 0,3%Au-232 μm -20(PSB)10(HP 14)-5-1,2; 0,3%Au-235 μm -10(PSB)20(HP 14)-5-1,2 und 0,3%Au-238 μm 30(HP 14)-5-1,2. Der Durchmesser der Pulverkatalysatoren liegt bei ca. 18 μm .

Die Entwicklung der Aktivität mit steigendem Disperal HP 14-Anteil ist in den beiden Graphen gleich. Die Aktivität der pulverförmigen Katalysatoren steigt von ca. 600 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ für Goldkatalysatoren basierend auf reinem Pural SB bzw. auf über 1050 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ für Goldkatalysatoren basierend auf reinem Disperal HP 14 an. Ein deutlicher Zuwachs der Aktivität in dieser Reihe ist ebenfalls für die sphärischen Goldträgerkatalysatoren zu erkennen. Dabei nimmt die Aktivität der sphärischen Katalysatoren bei der Sauerstoffoxidation von 83 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ auf ca. 143 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ bzw. bei der Wasserstoffperoxidoxidation von 112 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ auf 232 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ kontinuierlich zu. Die Aktivitätszunahme für die pulverförmigen Goldkatalysatoren kann nicht durch unterschiedliche Diffusionseigenschaften oder eine abweichende Goldbeladung erklärt werden, da Diffusionseinflüsse ausgeschlossen sind und die Goldbeladung identisch ist. Bei geträgerten Goldkatalysatoren in Gasphasenreaktionen kann eine Dotierung des Trägers einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Katalysatoren haben [112, 177].

Für pulverförmige Goldkatalysatoren wurde dieser Einfluss von Nebengruppen- bzw. Hauptgruppenmetalloxiden auch für die Flüssigphasenoxidation von Glucose bestätigt [18, 43]. Dieser Effekt kann bei den in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien auf-

treten, da die Spezifikationen der Böhmiten hinsichtlich der Beladung an Nebengruppen- bzw. Hauptgruppenmetalloxiden unterschiedlich sein können. Die genaue Ursache dieses Verhaltens ist bislang noch nicht eindeutig geklärt.

Der deutliche Aktivitätsanstieg der sphärischen Trägerkatalysatoren kann durch verbesserte Diffusionseigenschaften mit zunehmendem Disperal HP 14- Anteil erklärt werden. Hierbei machen sich die größeren Porendurchmesser bzw. das hohe Porenvolumen von auf Disperal HP 14 basierenden Trägermaterialien bemerkbar. Auf die genauen Zusammenhänge zwischen Diffusion, Aktivität und Katalysatorwirkungsgrad wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

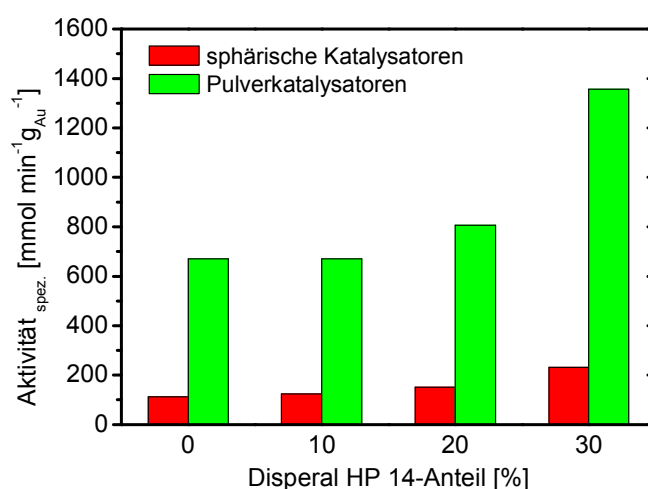


Abb. 6-12: Spezifische Aktivitäten von Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel unter Standardbedingungen. Die sphärischen Goldkatalysatoren haben dabei die folgenden Spezifikationen: 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2; 0,3%Au-232µm-20(PSB)10(HP 14)-5-1,2; 0,3%Au-235µm-10(PSB)20(HP 14)-5-1,2 und 0,3%Au-238µm-30(HP 14)-5-1,2. Der Durchmesser der Pulverkatalysatoren liegt bei ca. 18 µm.

6.2.5 Einfluss des Katalysatordurchmessers

Für Katalysatorformkörper kann die Größe bzw. der Durchmesser der verwendeten Formkörper einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität besitzen. Allgemein hängt die nach außen messbare, effektive Reaktionsgeschwindigkeit von der chemischen Reaktion und der Geschwindigkeit der äußeren (Filmdiffusion) bzw. inneren Transportprozesse (Porendiffusion) ab. Die Filmdiffusion kann in stark durchmischten Systemen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, vernachlässigt werden. Eine innere Stofftransportlimitierung (Porendiffusionslimitierung) kann nur bei sehr kleinen Katalysatoren wie Pul-

verkatalysatoren ausgeschlossen werden und kann dementsprechend bei den verwendeten größeren sphärischen Goldkatalysatoren vorliegen. Um den Einfluss des Durchmessers der selbsthergestellten sphärischen Goldkatalysatoren auf ihre Aktivität und das Vorliegen einer Porendiffusionslimitierung zu überprüfen, wurden Formkörperkatalysatoren mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern in der Glucoseoxidation mit Sauerstoff eingesetzt. Dafür wurden mit dem Strahlschneider-Verfahren aus den Böhmithydrosolen der Zusammensetzungen 30(PSB)-5-1,2 und 30(DIS)-5-1,2 unterschiedlich große Aluminiumoxidformkörper hergestellt und unter Standardbedingungen 3 h bei 550 °C kalziniert. Die Durchmesser wurden in einem Größenbereich von 50 - 250 µm variiert. Für die Goldbeladung wurde die Standardbeladung von 0,3 wt% Au gewählt. In Abb. 6-13 sind beispielhaft ausgewählte sphärische Goldträgerkatalysatoren dargestellt.

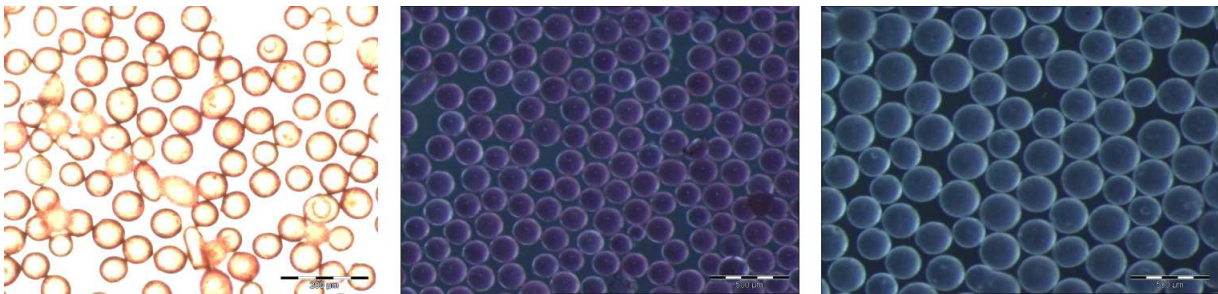


Abb. 6-13: Goldträgerkatalysatoren mit unterschiedlichen Durchmessern: 0,3%Au-65µm-30(PSB)-5-1,2 (links), 0,3%Au-173µm-30(PSB)-5-1,2 (Mitte) und 0,3%Au-239µm-30(PSB)-5-1,2 (rechts)

Die Fotodokumentation von Partikeldurchmessern $< 100 \mu\text{m}$ wurde dabei aus praktischen Gründen mit einem Durchlichtmikroskop durchgeführt. Die Einheitlichkeit der hergestellten Goldkatalysatorchargen und die deutliche Abgrenzung der gewählten Partikeldurchmesser voneinander zeigen sich in den in Abb. 6-14 dargestellten Partikelsummenverteilungen für die hergestellten Katalysatoren. Die Reaktionen wurden unter Standardbedingungen für sphärische Goldkatalysatoren bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 9$, einer Temperatur von $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar und einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} durchgeführt. Aus den jeweiligen Goldkatalysatorchargen wurde zum Ausschluss einer Porendiffusionslimitierung ein geringer Katalysatoranteil im Achatmörser zu Pulverkatalysatoren zermahlen und ebenfalls in der Glucoseoxidation eingesetzt. Aus dem Vergleich zwischen der Aktivität der Pulver- und Formkörperkatalysatoren kann nach Gl. 3.21 der operative Katalysatorwirkungsgrad berechnet werden bzw. Aussagen über das Vorliegen einer Porendiffusionslimitierung getroffen werden. Beim Zermahlen der Formkörperkatalysatoren wird jeweils der gleichartige Pulverkatalysator erhalten. Aus diesem Grund wurden für die Berechnung des operativen Katalysatorwirkungsgrades die ermittelten spezifischen Aktivitäten der pulverförmigen

gen Katalysatoren gemittelt. Dabei ergeben sich für diese Versuchsreihe gemittelte spezifische Aktivitäten von $799 \pm 124 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ für 0,3%Au-30(PSB)-5-1,2 und $873 \pm 138 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ für 0,3%Au-30(DIS)-5-1,2.

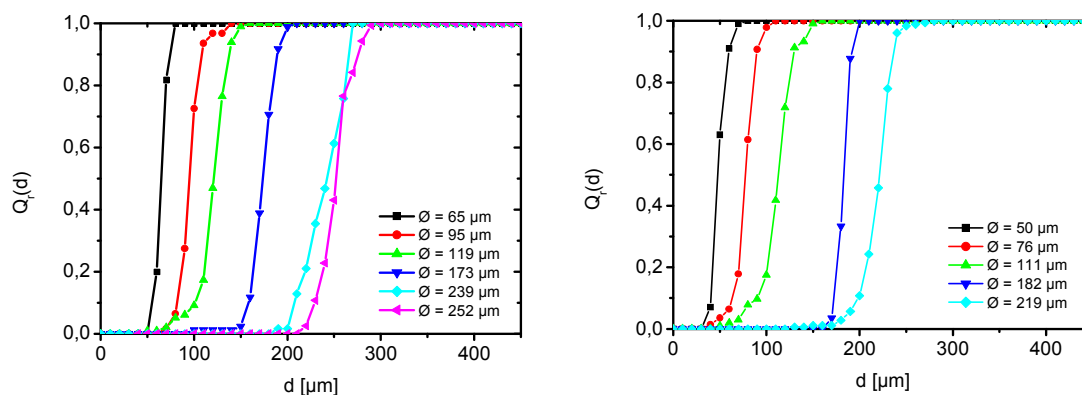


Abb. 6-14: Partikelsummenverteilungen von Goldträgerkatalysatoren mit unterschiedlichen Durchmessern im Bereich von 50 - 250 μm : 0,3%Au- $x\mu\text{m}$ -30(PSB)-5-1,2 (links) und 0,3%Au- $x\mu\text{m}$ -30(DIS)-5-1,2 (rechts)

In Abb. 6-15 sind die experimentell ermittelten spezifischen Aktivitäten der sphärischen Goldkatalysatoren und die daraus berechneten operativen Katalysatorwirkungsgrade aufgeführt. Dabei steigen die spezifischen Aktivitäten bei beiden Katalysatorarten mit sinkendem Durchmesser an, liegen aber immer noch unter den gemittelten spezifischen Aktivitäten der pulverförmigen Katalysatoren. Für die berechneten Katalysatorwirkungsgrade ergeben sich Werte von $\eta = 11 - 16 \%$ für Katalysatordurchmesser $> 200 \mu\text{m}$. Der Katalysatorwirkungsgrad steigt mit sinkendem Partikeldurchmesser für Katalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-30(PSB)-5-1,2 auf 36 % bei $65 \mu\text{m}$ an, für Katalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-30(DIS)-5-1,2 steigt er auf 49 % bei einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ an.

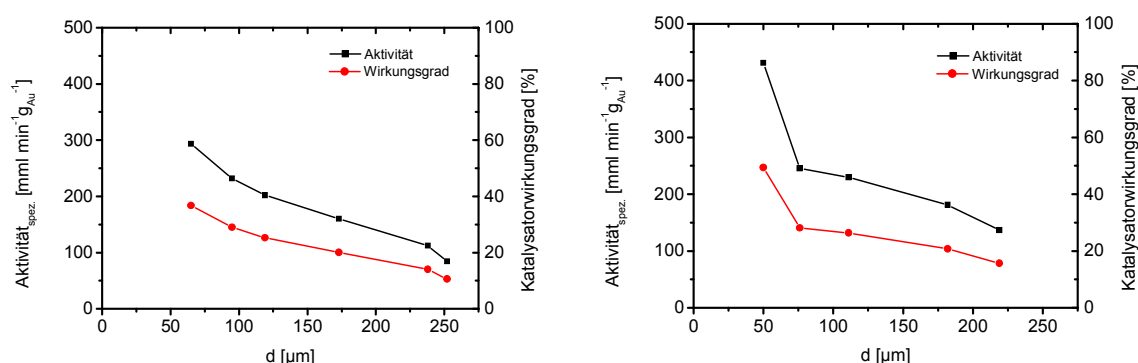


Abb. 6-15: Aktivitäten und operative Katalysatorwirkungsgrade für sphärische Goldkatalysatoren im Größenbereich von 50 – 250 μm . Die Glucoseoxidation mit Sauerstoff wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. Es wurden die Katalysatoren der Spezifikation 0,3%Au- $x\mu\text{m}$ -30(PSB)-5-1,2 (links) und 0,3%Au- $x\mu\text{m}$ -30(DIS)-5-1,2 (rechts) verwendet.

Aus den gewonnenen experimentellen Befunden lässt sich eine eindeutige Porendiffusionslimitierung erkennen, die mit sinkendem Katalysatordurchmesser verringert werden kann. Neben der experimentellen Bestimmung kann der Katalysatorwirkungsgrad auch durch Berechnung abgeschätzt werden. Bei einer Reaktion 0. Ordnung kann der Katalysatorwirkungsgrad in Abhängigkeit des Katalysatordurchmessers nach Gl. 3-21 berechnet werden. Hierzu wird der Thiele-Modul Φ benötigt (vgl. Kap. 3.6.2). Der Thiele-Modul hängt dabei allgemein vom effektiven Diffusionskoeffizienten des Trägers $D_{\text{eff. Träger}}$, der Substratkonzentration c_0 , der Reaktionsordnung m und der Geschwindigkeitskonstanten k_s ab. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Integralmethode verwendet. Die Bestimmung der Reaktionsordnung ist für die in Abb. 6-7 dargestellte Glucoseoxidation mit Sauerstoff bei einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} und dem Goldkatalysator der Spezifikation 0,3%Au-30(PSB)-5-1,2 durchgeführt worden. Dabei wurde die Reaktionsordnung im Bereich zwischen -0,2 und 0,7 variiert. Die höchste Übereinstimmung bzw. der größte Korrelationskoeffizient wurde für eine Reaktion 0. Ordnung erhalten. Für andere in dieser Arbeit verwendete sphärische Goldkatalysatoren wurde ebenfalls eine Reaktion 0. Ordnung ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante k in Gl. 3-31 kann aus dem Produkt von der auf die innere Oberfläche bezogene Geschwindigkeitskonstante k_s und der pro Katalysatorvolumen vorhandenen spezifischen Oberfläche S_v berechnet werden [10]. Für Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxid als Oxidationskomponente kann diese Methode nicht verwendet werden, da die beiden Stoffe kontinuierlich bzw. portionsweise in das Reaktionsgemisch nachgeliefert werden. Aus diesem Grund wurde als Näherung ebenfalls eine Reaktion 0. Ordnung und die gleiche Geschwindigkeitskonstante angenommen. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Glucose, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung wurde die empirische Beziehung nach Wilke und Chang verwendet (vgl. Gl. 3-23). Die notwendigen Größen mit den erforderlichen Einheiten sind in Tab. 6-2 aufgeführt.

Daraus ergibt sich ein Diffusionskoeffizient D_l von $1,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $1,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Glucose sowie $2,98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $2,98 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Sauerstoff in wässriger Lösung bei 40°C . Für Wasserstoffperoxid werden für D_l $4,29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $4,29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Mit D_l kann der effektive Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff. Pore}}$ für die Einzelpore nach Gl. 3-25 berechnet werden. Dazu wird neben den Moleküldurchmessern d_s von Glucose ($8,6 \times 10^{-10} \text{ m}$ [183]), Sauerstoff ($2,95 \times 10^{-10} \text{ m}$ [176]) und Wasserstoffperoxid ($4,17 \times 10^{-10} \text{ m}$ [184]) der aus den bereits ermittelten Porenradienverteilungen (vgl. Kap. 5.3.3) bestimmbare mittlere Porendurchmesser d_p der verschiedenen Trägermaterialien ermittelt.

Tab. 6-2: Zahlenwerte und Einheiten zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Glucose, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in Wasser nach der Wilke und Chang Beziehung [161, 173, 182, 185]

	Zahlenwert	Einheit
Assoziationsfaktor X (Wasser)	2,6	-
dynamische Viskosität μ (Wasser bei 40 °C)	0,653	cP = mPa s
molares Volumen V_M (Glucose)	162,3	cm ³ mol ⁻¹
molares Volumen V_M (Sauerstoff)	33	cm ³ mol ⁻¹
molares Volumen V_M (Wasserstoffperoxid)	18	cm ³ mol ⁻¹
Temperatur	313,15	K
molare Masse des Lösungsmittels (Wasser)	18	g mol ⁻¹

Der mittlere Porendurchmesser wird dabei aus einer gewichteten Mittlung der jeweiligen Porenradienverteilung erhalten. Mit Hilfe von $D_{\text{eff. Pore}}$ kann mit der Porosität ε und dem Labyrinthfaktor der effektive Diffusionskoeffizient des Trägers $D_{\text{eff. Träger}}$ nach Gl. 3-25 berechnet werden. Für reale Katalysatoren wird üblicherweise ein Labyrinthfaktor von 3,5 als Näherung angenommen [10]. Die Porosität der verschiedenen Trägermaterialien ergibt sich aus dem Quotienten des Porenvolumens des Trägermaterials V_P und dem Gesamtvolumen des Trägers V_T . Die Porenvolumina der einzelnen Trägermaterialien sind bereits in Kap. 5.3.3 beschrieben. Zur Ermittlung des Gesamtvolumens V_T der sphärischen Trägermaterialien wurde die Masse von jeweils 50 Katalysatorkugeln bekannter Größe bestimmt. Aus der damit bestimmbaren Dichte der Katalysatorformkörper kann das Volumen von 1 g Katalysator berechnet werden. Mit dem in der Einheit ml g⁻¹ angegebenen Porenvolumen ergibt sich die dimensionslose Porosität ε der verschiedenen Katalysatoren. In Tab. 6-3 sind zur besseren Übersicht die mittleren Porendurchmesser, die berechneten Dichten, Porositäten, effektiven Diffusionskoeffizienten der Pore und die effektiven Diffusionskoeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten sphärischen Trägermaterialien aufgeführt. Die mittleren Porendurchmesser entsprechen annähernd denen aus Kap. 5.3.3 bereits bekannten häufigsten Porendurchmessern. Der mittlere Porenradiendurchmesser bei Mischungsbohmiten aus Pural SB und Disperal HP 14 steigt erwartungsgemäß mit zunehmendem Disperal HP 14-Anteil.

Tab. 6-3: Mittlere Porendurchmesser, Dichten, Porositäten, $D_{\text{eff. Pore}}$ und $D_{\text{eff. Träger}}$ für die in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien

	30(PSB)- 5-1,2	20(PSB)10(HP 14)-5-1,2	10(PSB)20(HP 14)-5-1,2	30(HP 14)- 5-1,2	30(DIS)- 5-1,2
mittlerer Poren- durchmesser [nm]	7,04	9,06	13,7	26,6	9,34
Dichte [g ml ⁻¹]	1,42	1,21	1,07	0,77	1,41
Porosität	0,63	0,65	0,72	0,74	0,66
$D_{\text{eff. Pore}} \times 10^{-10}$ [m ² s ⁻¹] (Glucose)	6,52	7,39	8,57	9,86	7,49
$D_{\text{eff. Träger}} \times 10^{-10}$ [m ² s ⁻¹] (Glucose)	1,16	1,38	1,76	2,09	1,42
$D_{\text{eff. Pore}} \times 10^{-10}$ [m ² s ⁻¹] (O ₂)	24,6	25,6	27	28,3	25,8
$D_{\text{eff. Träger}} \times 10^{-10}$ [m ² s ⁻¹] (O ₂)	4,4	4,8	5,5	6	4,9
$D_{\text{eff. Pore}} \times 10^{-10}$ [m ² s ⁻¹] (H ₂ O ₂)	32,6	34,7	37,3	39,9	34,9
$D_{\text{eff. Träger}} \times 10^{-10}$ [m ² s ⁻¹] (H ₂ O ₂)	5,8	6,5	7,6	8,5	6,6

Die Dichte der Mischungsböhmite nimmt mit zunehmendem Disperal HP 14-Anteil deutlich ab. Diese Tendenzen waren aus den bereits ermittelten Werten aus den Porenradienverteilungen und Porenvolumina zu erwarten. Die berechneten Porositäten der einzelnen Aluminiumoxide steigen in dieser Reihe von 0,63 für Pural SB bis auf 0,74 für Disperal HP 14 an. Die Werte für Disperal unterscheiden sich ebenfalls erwartungsgemäß kaum von denen für Pural SB. Die steigende Porosität mit zunehmendem Disperal HP 14-Anteil ist ein weiterer Grund für die deutlich abnehmende mechanische Stabilität bzw. Bruchfestigkeit in dieser Reihe. Die mit diesen Werten berechneten Diffusionskoeffizienten für Glucose liegen im Bereich von $1,16 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Aluminiumoxide basierend auf Pural SB und $2,09 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Aluminiumoxide basierend auf Disperal HP 14. Die entsprechenden Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff liegen zwischen $4,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. für Wasserstoffperoxid zwischen $5,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $8,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Größenunterschied der Diffusionskoeffizienten entspricht den Erwartungen, da Sauerstoff- und Wasserstoffperoxidmoleküle deutlich kleiner sind als Glucose. Durch eine bewusste Auswahl bzw. Kombination der

verschiedenen Böhmiten kann bei dem Sol-Gel-Prozess ein erheblicher Einfluss auf die Diffusionseigenschaften der Träger genommen werden.

Mit Hilfe der jeweiligen berechneten Diffusionskoeffizienten des Trägers, der Geschwindigkeitskonstanten, einem gegebenen Katalysatorradius und der Eduktkonzentration kann der Thiele-Modul für einen sphärischen Katalysator nach Gl. 3-28 berechnet werden. Für Werte des Thiele-Moduls kleiner $\sqrt{6}$ herrscht im Katalysator eine Eduktkonzentration > 0 [75]. Für eine Reaktion 0. Ordnung liegt damit der Wirkungsgrad bei 100 %. Nimmt der Thiele-Modul Werte größer $\sqrt{6}$ an, sinkt die Eduktkonzentration ab einem bestimmten Radius von außen nach innen auf 0 mmol l^{-1} ab. Beim Absinken der Eduktkonzentration auf 0 mmol l^{-1} fällt der Wirkungsgrad ab dieser Stelle innerhalb des Katalysators ebenfalls auf 0 % ab und es wird ein Wirkungsgrad für den gesamten Katalysator < 100 % erhalten. Der maximale Katalysatorradius, bei dem der Katalysator einen Wirkungsgrad von 100 % aufweist, kann für eine Reaktion 0. Ordnung durch Einsetzen von $\sqrt{6}$ für den Thiele-Modul, durch den ermittelten Diffusionskoeffizienten für den Träger und durch die Geschwindigkeitskonstante in Gl. 3-28 für eine bestimmte Eduktkonzentration abgeschätzt werden. Für die Eduktkonzentration wurde hierbei die Standardglucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} , die maximale Löslichkeit von Sauerstoff bei 40°C ($c(\text{O}) = 1,92 \text{ mmol l}^{-1}$) und entsprechend der Portionszugaben eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 10 mmol l^{-1} gewählt. Die maximalen Katalysatorradien mit einem Wirkungsgrad von 100 % sind für die verschiedenen sphärischen Katalysatoren dieser Arbeit bestimmt worden und in Tab. 6-4 aufgeführt.

Tab. 6-4: Berechnete Katalysatorradien der verschiedenen Katalysatoren, bei denen ein Wirkungsgrad von 100 % vorliegt. Diese Katalysatorradien gelten für Trägermaterialien mit einer Goldbeladung von 0,3 wt%, die 3 h bei 550°C kalziniert wurden.

	30(PSB)- 5-1,2	20(PSB)10(HP 14)-5-1,2	10(PSB)20(HP 14)-5-1,2	30(HP 14)-5-1,2	30(DIS)- 5-1,2
max. Katalysatorradius mit $\eta = 100$ % [μm] (Glucose)	45	58	55	74	46
max. Katalysatorradius mit $\eta = 100$ % [μm] (O_2)	12	15	13	17	12
max. Katalysatorradius mit $\eta = 100$ % [μm] (H_2O_2)	31	38	40	42	32

Die berechneten maximalen Katalysatorradien mit einem Katalysatorwirkungsgrad von 100 % liegen für Glucose zwischen 45 μm für Aluminiumoxide basierend auf Pural SB und 74 μm für Aluminiumoxide basierend auf Disperal HP 14. Die entsprechenden maximalen Katalysatorradien ohne Diffusionshemmung liegen für Sauerstoff zwischen 10 und 13 μm bzw. für Wasserstoffperoxid zwischen 31 und 42 μm . Für sphärische Katalysatorpartikel, die einen größeren Radius besitzen, ist die Eduktkonzentration innerhalb einer äußeren Kugelschale mit der Dicke des berechneten maximalen Katalysatorradius > 0 . Damit liegt der Wirkungsgrad innerhalb dieser Kugelschale bei 100 %. Im Inneren des sphärischen Katalysatorpartikels außerhalb dieser Kugelschale ist die Eduktkonzentration $c = 0 \text{ mmol l}^{-1}$, wodurch der Wirkungsgrad im Inneren bei 0 % liegt. Der für den gesamten Katalysator vorliegende Wirkungsgrad ergibt sich aus dem prozentualen Verhältnis des für die Reaktion inaktiven inneren Volumens zum Gesamtvolumen des sphärischen Katalysators und kann somit nach Gl. 3-33 berechnet werden. Wird in dieser mathematischen Beziehung der Katalysatorradius variiert, erhält man eine Funktion des Wirkungsgrades in Abhängigkeit des Katalysatorradius für ein bestimmtes Trägermaterial. In Abb. 6-16 sind diese berechneten Funktionen von Sauerstoff, Glucose und Wasserstoffperoxid für die in dieser Arbeit hergestellten sphärischen Trägermaterialien dargestellt.

Die berechneten Wirkungsgrade zeigen alle denselben sigmuiden Kurvenverlauf mit einer asymptotischen Annäherung an einen Wirkungsgrad von 0 % mit zunehmendem Katalysatorradius. Die Katalysatorwirkungsgrade für Glucose und Wasserstoffperoxid liegen im Vergleich zu Sauerstoff bei größeren Katalysatorradien, zeigen aber eine ähnliche Differenzierung hinsichtlich der unterschiedlichen Trägermaterialien. Obwohl Sauerstoff von den drei untersuchten Stoffen jeweils die größten Diffusionskoeffizienten besitzt, werden im Vergleich zu Wasserstoffperoxid und Glucose deutlich geringere maximale Katalysatorradien ohne Diffusionshemmung erhalten. Der Grund hierfür ist die in die Berechnung mit einfließende Eduktausgangskonzentration, die für Glucose ca. 50-mal bzw. für Wasserstoffperoxid ca. 5-mal größer ist als für Sauerstoff. Dadurch werden die geringeren Diffusionskoeffizienten mehr als ausgeglichen und führen im Vergleich zu Sauerstoff zu deutlich größeren Katalysatorwirkungsgraden. Basierend auf diesen Erkenntnissen sollte unter den gewählten Bedingungen eine Verarmung an Sauerstoff innerhalb des Katalysatorskorns eher auftreten als eine Limitierung der Reaktion durch Glucose- bzw. Wasserstoffperoxidmangel. Die Kurvenverläufe der Katalysatorwirkungsgrade liegen in Abb. 6-16 für einige Trägermaterialien übereinander, obwohl die Trägermaterialien unterschiedliche Diffusionskoeffizienten besitzen. Dieses Verhalten lässt sich durch die höheren Aktivitäten bzw. die größeren Geschwindigkeitskonstanten der Katalysatoren erklären.

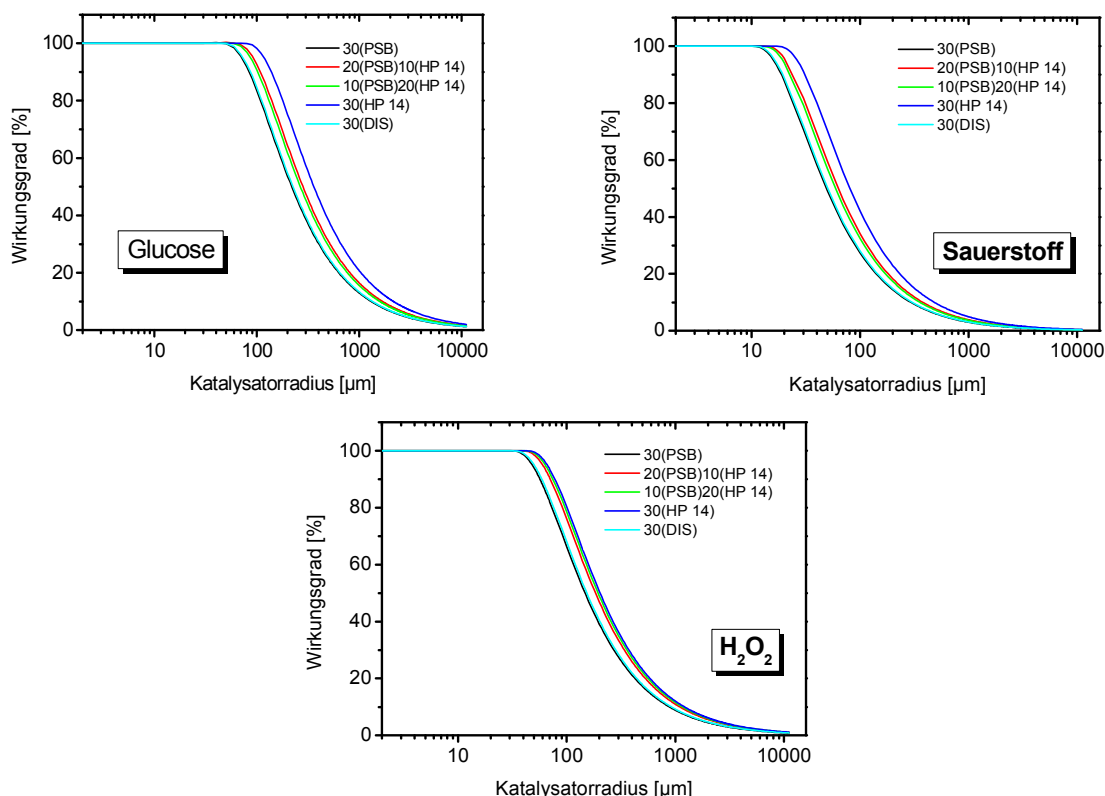


Abb. 6-16: Berechnete Katalysatorwirkungsgrade in Abhängigkeit des Katalysatorradius für verschiedene sphärische Goldkatalysatoren mit einer Goldbeladung von 0,3 wt%. Die gewählten Eduktkonzentrationen für die Berechnung des Wirkungsgrades liegen bei $c(\text{Glucose}) = 100 \text{ mmol l}^{-1}$, $c(\text{O}) = 1,92 \text{ mmol l}^{-1}$ und bei $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol l}^{-1}$.

In Gl. 3-28 stehen für die Berechnung des Thiele-Moduls die Geschwindigkeitskonstante im Zähler und der Diffusionskoeffizient im Nenner unter der Wurzel, wodurch eine steigende Geschwindigkeitskonstante durch einen zunehmenden Diffusionskoeffizienten ausgeglichen wird. In Kap. 6.2.4 wurde bereits beschrieben, dass die Aktivität der Goldkatalysatoren mit einem zunehmenden Disperal HP 14-Anteil steigt. Durch eine schnellere Reaktion im Inneren des Katalysators sinkt die Eduktkonzentration bei gleichbleibenden Diffusionseigenschaften nach einer geringeren Strecke auf Null ab. Dadurch würde ein kleinerer Wirkungsgrad des Katalysators erhalten werden. Allgemein nehmen die Diffusionskoeffizienten mit steigendem Disperal HP 14-Anteil im Vergleich zu den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten stärker zu. Dadurch werden größere maximale Katalysatorradien ohne Diffusionslimitierung erhalten. Beispielsweise liegt der Katalysatorradius ohne Diffusionshemmung von auf Disperal HP 14 basierenden Katalysatoren für Glucose bei $74 \mu\text{m}$ und ist damit deutlich größer als $45 \mu\text{m}$ für auf reinem Pural SB basierende Trägerkatalysatoren. Werden einzig die Aktivität bzw. die Diffusionseigenschaften der sphärischen Katalysatoren betrachtet, sind Katalysatoren basierend auf reinem Disperal HP 14 zu bevorzugen. Zwar führen die große Porosität und die großen mittleren Porendurchmesser dieser Trägermaterialien zu verbesserten

Diffusionseigenschaften, aber diese positiven Aspekte werden durch extrem niedrige Bruchfestigkeiten (vgl. Kap. 5.3.2.2) dieser sphärischen Partikel begleitet.

Ein Vergleich der berechneten Katalysatorwirkungsgrade in Abhängigkeit des Katalysatorradius und der experimentell bestimmten Katalysatorwirkungsgrade aus Abb. 6-15 ist für die Glucoseoxidation mit Sauerstoff in Abb. 6-17 für auf reinem Pural SB und in Abb. 6-18 für auf reinem Disperal basierende Katalysatoren dargestellt.

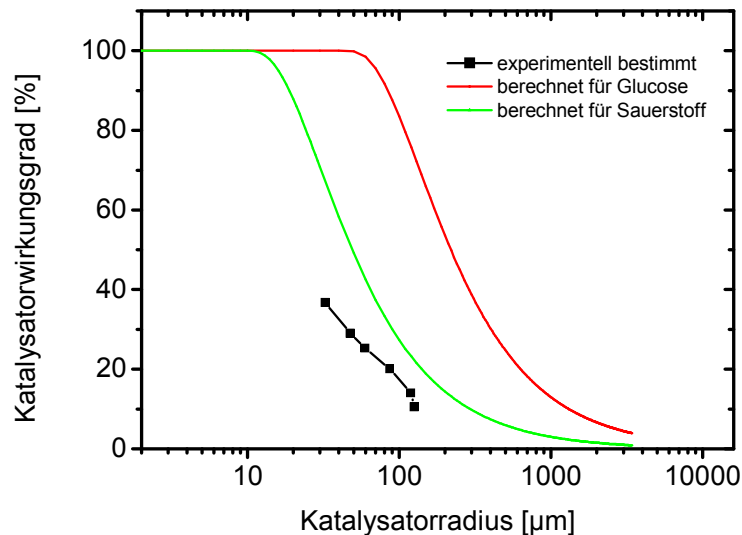


Abb. 6-17: Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Katalysatorwirkungsgraden. Die Glucoseoxidation wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. Es wurden Katalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-xµm-30(PSB)-5-1,2 verwendet.

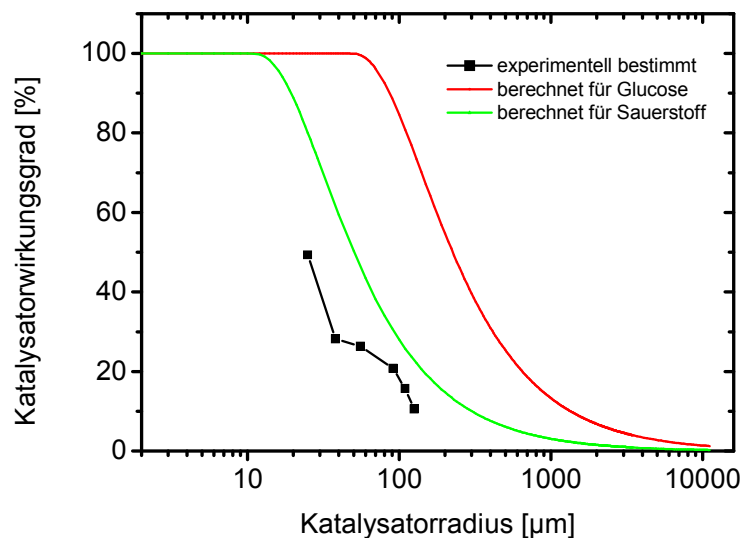


Abb. 6-18: Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Katalysatorwirkungsgraden. Die Glucoseoxidation wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. Es wurden Katalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-xµm-30(DIS)-5-1,2 verwendet.

In den beiden Abbildungen liegen die berechneten Katalysatorwirkungsgrade für einen bestimmten Katalysatorradius über den experimentell bestimmten Werten, wobei erwartungsgemäß der Unterschied zwischen dem berechneten Wirkungsgrad für Sauerstoff und dem experimentell bestimmten Wirkungsgrad geringer ausfällt. Dadurch wird ebenfalls die Annahme bestätigt, dass Sauerstoff der limitierende Reaktionspartner ist. Für Katalysatoren basierend auf reinem Disperal HP 14 bzw. auf Mischungen von Pural SB und Disperal HP 14 wird ein ähnliches Bild erhalten. Die in Abb. 6-19 dargestellten, experimentell bestimmten Katalysatorwirkungsgrade liegen dabei ebenfalls deutlich unterhalb der für die Katalysatoren berechneten Wirkungsgrade. Der Unterschied zwischen den berechneten Wirkungsgraden für Sauerstoff und den experimentell bestimmten Wirkungsgraden ist im Vergleich zu Glucose und Wasserstoffperoxid hier ebenfalls deutlich geringer.

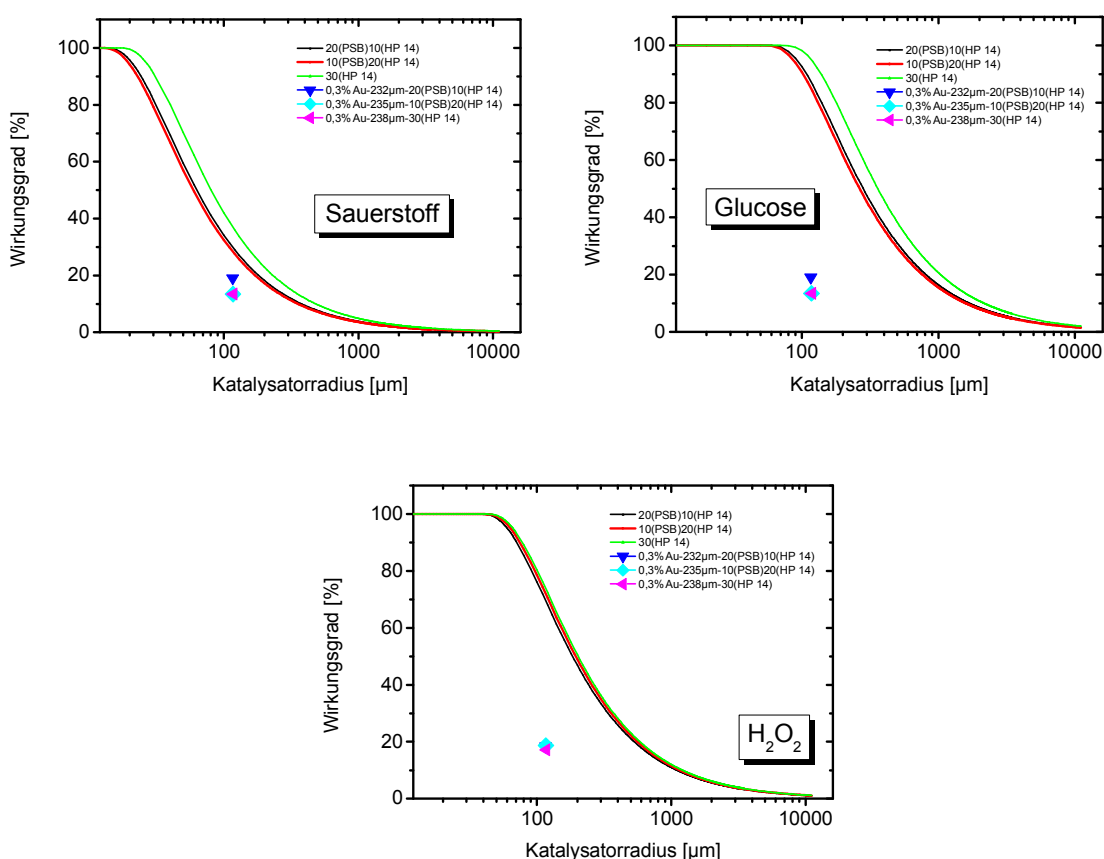


Abb. 6-19: Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Katalysatorwirkungsgraden. Die Glucoseoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. Es wurden Katalysatoren der Spezifikationen 0,3%Au-232μm-20(PSB)10(HP 14)-5-1,2, 0,3%Au-235μm-10(PSB)20(HP 14)-5-1,2 und 0,3%Au-238μm-30(HP 14)-5-1,2 verwendet.

Diese erheblichen Unterschiede zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Katalysatorwirkungsgraden können vielfältige Gründe haben. Beispielsweise wer-

den die Diffusionskoeffizienten mit der empirischen Beziehung nach Wilke und Chang berechnet und beruhen nicht auf einer experimentellen Bestimmung. Daneben beinhaltet die Berechnung vereinfachende Annahmen, wie z.B. die Festlegung des Labyrinthfaktors auf 3,5. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass die Reaktionsordnung der Glucosekonzentration über dem gewählten Konzentrationsbereich der Glucose bei 0 liegt. Für niedrige Konzentrationen kann die Reaktionsordnung davon abweichen und Werte größer 0 annehmen [18]. Das würde zu einem größeren Thiele-Modul bzw. zu geringeren berechneten Wirkungsgraden bei einem gleichen Katalysatorradius führen. Weitaus wichtiger für den Unterschied zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Katalysatorwirkungsgraden ist jedoch das Auftreten des bereits erwähnten pH-Wertgradienten (vgl. Kap. 6.2.3) innerhalb des Trägerkatalysators durch die Gluconsäurebildung. Es ist bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation mit sinkendem pH-Wert abnimmt [18, 42, 136]. Dadurch wird ein wesentlich geringerer Wert für die nach außen messbare Reaktionsgeschwindigkeit erhalten bzw. der experimentell bestimmte Wirkungsgrad nimmt deutlich kleinere Werte an. Werden zudem die experimentell bestimmten Schalendicken von ca. 32 - 43 μm (vgl. Abb. 6-6) mit den berechneten maximalen Katalysatorradien ohne Diffusionslimitierung verglichen, kann eine Diffusionslimitierung durch Glucose ausgeschlossen werden. Da aber eine deutliche Diffusionslimitierung für die Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid und Sauerstoff beobachtet wird, müssen der pH-Wertgradient und eine Limitierung durch das Oxidationsmittel innerhalb des Trägers die dominanten Faktoren für die Verringerung der nach außen messbaren Reaktionsgeschwindigkeit sein.

Da Wasserstoffperoxid im Vergleich zu Sauerstoff ein wesentlich kostenintensiveres Oxidationsmittel ist und damit für eine technische Anwendung hinsichtlich der Glucoseoxidation wenig sinnvoll ist, wurde die Oxidation von Glucose mit Wasserstoffperoxid praktisch nicht weiter verfolgt und wird im Weiteren nur noch theoretisch betrachtet. Wasserstoffperoxid bietet aber aufgrund der unbegrenzten Löslichkeit in Wasser die Möglichkeit, hohe Oxidationsmittelkonzentrationen für die Reaktion bereitzustellen. Hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid sollten sich positiv auf die Katalysatorwirkungsgrade auswirken und damit auch auf die Aktivität der Reaktion. Zur Dokumentation dieses Vorteils und in Anlehnung an Abb. 6-9 wurden dazu die Katalysatorwirkungsgrade der Glucoseoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid für Glucosekonzentrationen von 10, 100, 1000 und 2600 mmol l^{-1} berechnet. Dabei werden entsprechend der Standarddurchführung der Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid Konzentrationen von 1, 10, 100 und 260 mmol l^{-1} für Wasserstoffperoxid bzw. die entsprechenden Sauerstofflöslichkeiten von 1,96, 1,92, 1,54 und 1,1 mmol l^{-1} [187] verwendet. Als Grundlage der Berechnung wurden die Trägermaterialeigenschaften von Goldkatalysatoren basierend auf Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 mit einer Kalzinierung von 3 h bei 550 °C herangezogen. Da die Viskosität der Glucoselösungen

in dem untersuchten Konzentrationsbereich ab einer Glucosekonzentration von 1000 mmol l^{-1} stark ansteigt und sich das erheblich auf die Diffusionskoeffizienten auswirkt, wurde die Viskosität von Glucoselösungen mit 1000 und 2600 mmol l^{-1} mit Hilfe einer polynomischen Trendlinie (4. Grad) aus bekannten Tabellenwerten berechnet [186]. Die Viskosität steigt dabei von ca. $0,653 \text{ mPa s}$ bei einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} auf $1,08$ und $3,16 \text{ mPa s}$ bei 1000 bzw. 2600 mmol l^{-1} an. In Abb. 6-20 sind die berechneten Katalysatorwirkungsgrade für die Glucoseoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid bei den verschiedenen Glucosekonzentrationen dargestellt. Dabei nehmen die berechneten Katalysatorwirkungsgrade bei Sauerstoff mit zunehmender Glucosekonzentration deutlich ab. Durch die steigende Viskosität der Reaktionslösung mit zunehmender Glucosekonzentration werden kleinere Diffusionskoeffizienten erhalten. Gleichzeitig sinkt die Sauerstofflöslichkeit mit zunehmender Glucosekonzentration, wodurch insgesamt kleinere Katalysatorwirkungsgrade erhalten werden. Die Diffusionskoeffizienten für Wasserstoffperoxid sinken zwar ebenfalls mit zunehmender Glucosekonzentration, aber die steigende Wasserstoffperoxidkonzentration führt insgesamt zu größeren berechneten Katalysatorwirkungsgraden. Allerdings liegen die Katalysatorwirkungsgrade bei einer Glucosekonzentration von 1000 und 2600 mmol l^{-1} annähernd übereinander, was auf die stark zunehmende Viskosität zurückzuführen ist.

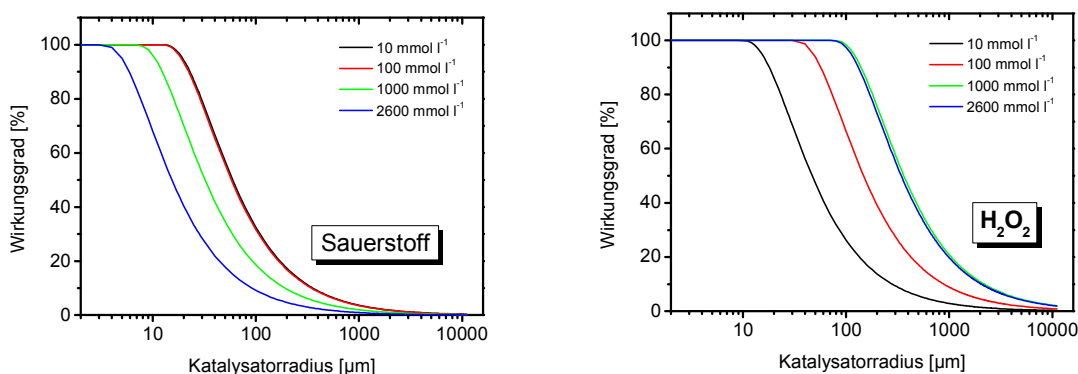


Abb. 6-20: Vergleich von berechneten Katalysatorwirkungsgraden für die Glucoseoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid bei verschiedenen Glucosekonzentrationen. Für die Berechnung wurden die Trägermaterialeigenschaften von Goldkatalysatoren basierend auf Böhmithydrosolen der Zusammensetzung 30(PSB)-5-1,2 und der Standardkalzinierungsprozedur von 3 h bei 550 °C verwendet.

Die gezeigten Kurvenverläufe entsprechen dem in Kap. 6.2.3 beschriebenen Verhalten der Glucoseoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid. Dabei nimmt die Aktivität der Glucoseoxidation bei hohen Glucosekonzentrationen ab, während sich die Aktivität der Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid dem hohen Wert der Pulverkatalysatoren annähert.

Entsprechend der obenstehenden Ausführungen kann die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in Flüssigphasenoxidationen aufgrund der einfach realisierbaren hohen Oxidationsmittelkonzentrationen und den daraus resultierenden hohen Katalysatorwirkungsgraden durchaus sinnvoll sein, allerdings müssen die erhöhten Kosten für Wasserstoffperoxid durch einen höheren Verkaufspreis des möglichen Produktes ausgeglichen werden können.

6.2.6 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionstemperatur ist allgemein eine wichtige Einflussgröße auf die Geschwindigkeit einer jeden Reaktion. Dieses spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in der Arrhenius-Beziehung (vgl. Gl. 3-19) wider. Für die nach außen messbare effektive Reaktionsgeschwindigkeit sind neben der eigentlichen chemischen Reaktion die Geschwindigkeit der äußeren (Filmdiffusion) bzw. der inneren Stofftransportvorgänge (Porendiffusion) weitere Einflussgrößen. Aus der Arrhenius-Beziehung kann durch Auftragen der logarithmierten spezifischen Aktivität gegen den reziproken Wert der Temperatur die Aktivierungsenergie einer Reaktion berechnet werden. Bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion ohne Diffusionslimitierung kann dadurch die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion ermittelt werden. Liegt hingegen eine Diffusionslimitierung vor, wird zwar ebenfalls die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion erhöht, allerdings kommt es zu einem Abfall der Reaktandenkonzentration innerhalb des Katalysators. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer konzentrationsabhängigen Reaktion steigt dementsprechend weniger an als im kinetisch kontrollierten Gebiet. Dadurch resultiert eine im Vergleich zum kinetisch kontrollierten Gebiet kleinere Aktivierungsenergie. Bei einer konzentrationsabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit sinkt dadurch ebenfalls der Katalysatorwirkungsgrad.

Zur Bestimmung des Temperatureinflusses und der Aktivierungsenergie wurde die Temperatur im Bereich von 40 - 55 °C variiert. Höhere Temperaturen sind nicht zweckmäßig, da es ab 60 °C durch homogene Reaktionen, wie Isomerisierungen und Molekülsplattungen, vermehrt zu Braunprodukten der Reaktion kommt. Diese führen zu einer verringerten Selektivität. Als Katalysator für die Glucoseoxidation wurde ein selbsthergestellter sphärischer Goldkatalysator der Spezifikation 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 verwendet. Zur eindeutigen Bestimmung der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion und zum Ausschluss von Diffusionslimitierungen wurde der verwendete Goldkatalysator zusätzlich im Achatmörser pulverisiert und im gleichen Temperaturbereich eingesetzt. Die Reaktionsführung wurde unter Standardbedingungen der Glucoseoxidation mit Sauerstoff und bei einer Glucosekonzentration von 100 mmol l⁻¹ durchgeführt.

Die ermittelten logarithmierten, spezifischen Aktivitäten für die pulverförmigen und sphärischen Goldkatalysatoren sind in Abb. 6-21 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Aus den berechneten Regressionsgeraden ergeben sich für die pulverförmigen Goldkatalysatoren Aktivierungsenergien von 52 kJ mol^{-1} bzw. für die sphärischen Goldkatalysatoren von 19 kJ mol^{-1} . Aus den ermittelten Aktivierungsenergien ist deutlich ersichtlich, dass die Glucoseoxidation mit den selbsthergestellten Goldkatalysatoren bei einem Partikeldurchmesser von $252 \text{ }\mu\text{m}$ diffusionslimitiert ist. Weiterhin ergibt sich eine hohe Übereinstimmung für die Aktivierungsenergie der pulverförmigen Goldkatalysatoren mit aus der Literatur bekannten Werten. Für Goldkolloide werden in diesem Zusammenhang 47 kJ mol^{-1} [175] bzw. für auf Aluminiumoxid geträgerte, pulverförmige Goldkatalysatoren 53 kJ mol^{-1} [18] beschrieben.

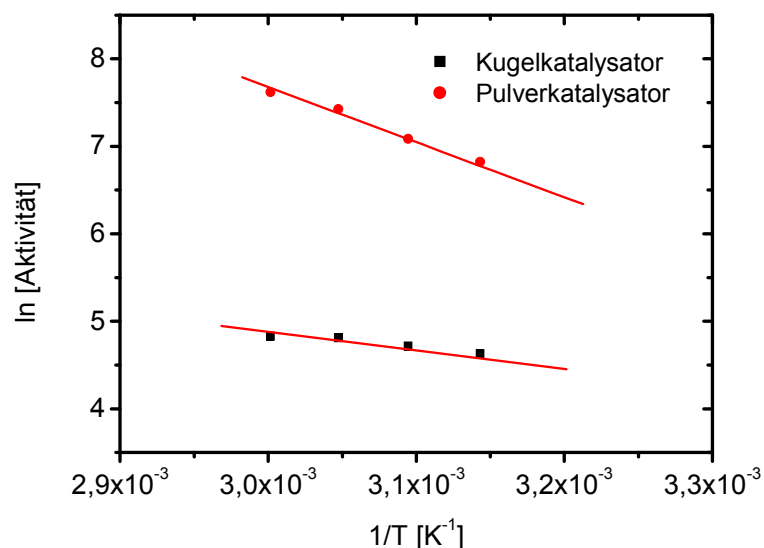


Abb. 6-21: Arrheniusauftragung im Bereich von $40 - 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Glucoseoxidation mit pulverförmigen und sphärischen Goldkatalysatoren. Es wurde ein Katalysator mit der Spezifikation $0,3\%\text{Au-}252\mu\text{m-}30(\text{PSB})\text{-}5\text{-}1,2$ verwendet. Die Glucoseoxidation wurde unter Standardbedingungen durchgeführt.

6.2.7 Langzeitstabilität der selbsthergestellten sphärischen Goldträgerkatalysatoren

Neben der Aktivität und der Selektivität ist die Langzeitstabilität eines Katalysators ein wichtiges Kriterium für den möglichen Einsatz in industriellen Prozessen. Unter Langzeitstabilität bzw. Standzeit eines Katalysators ist die Einsatzdauer zu verstehen, in der keine gravierenden Aktivitäts- und Selektivitätseinbußen zu verzeichnen sind. Die Standzeit eines Katalysators ist eng mit der thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität des Katalysators verbunden. Chemische und thermische Belastungen

können auf Grund der moderaten Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit ausgeschlossen werden. Die mechanische Stabilität eines Katalysators ist maßgeblich durch die Abrieb- und Bruchfestigkeit bestimmt. In gerührten Systemen, wie sie in dieser Arbeit verwendet worden sind, spielt die Abriebfestigkeit der Katalysatoren eine ausschlaggebende Rolle. In Kap. 5.3.2.1 wurde bereits gezeigt, dass die hergestellten sphärischen Trägermaterialien eine höhere Abriebfestigkeit gegenüber kommerziell erworbenen Formkörpern besitzen. Speziell Aluminiumoxidkugeln mit einem Partikeldurchmesser $< 300 \mu\text{m}$ haben sich als sehr abriebstabil herausgestellt. Da es sich bei den hergestellten sphärischen Goldkatalysatoren um Schalenkatalysatoren handelt, entspricht ein auftretender Abrieb einer Verringerung der aktiven Komponente auf dem Katalysator.

Für die Untersuchung der Langzeitstabilität von Katalysatoren stehen unterschiedliche Versuchsdurchführungen zu Verfügung. Weit verbreitet sind in diesem Zusammenhang Einzelversuche über lange Zeiträume, mehrere aufeinanderfolgende Einzelversuche mit demselben Katalysator und eine kontinuierliche Versuchsdurchführung. In dieser Arbeit wurde für die Untersuchung der Langzeitstabilität eine kontinuierliche Versuchsdurchführung eingesetzt. Während der Versuche sollte es erwartungsgemäß zu einem kontinuierlichen Abrieb der mit Gold versetzten Schale kommen. Bei diesem Abrieb würde es sich um pulverförmige Aluminiumoxidpartikel mit einem entsprechenden Goldanteil handeln. Diese katalytisch aktiven Partikel würden auf Grund der Reaktionsführung kontinuierlich aus dem Reaktor getragen werden und zu einem Verlust der aktiven Spezies im Reaktor führen. Dadurch würde in Langzeitversuchen dauerhaft eine Aktivitätsminderung eintreten. Der Zeitpunkt des eintretenden Aktivitätsverlustes kann somit als Maß der Langzeitstabilität gewertet werden bzw. ermöglicht einen Vergleich der unterschiedlichen Katalysatoren bei gleichen Versuchsbedingungen.

Zur Durchführung der Versuche wurde ein kontinuierlicher Rührreaktor ($V = 1000 \text{ ml}$) (Abb. 4-16) aufgebaut. Es wurden drei unterschiedliche Goldkatalysatoren mit den Spezifikationen 0,3%Au-942 μm -Sasol Germany (V1), 0,3%Au-993 μm -30(PSB)-5-1,2 (V2) und 0,3%Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2 (V3) verwendet. Durch diese Katalysatorauswahl ist ein Vergleich zwischen Goldkatalysatoren basierend auf kommerziellen Trägermaterialien und selbsthergestellten Trägermaterialien möglich. Zusätzlich können Aussagen über die Langzeitstabilität von Goldträgerkatalysatoren mit unterschiedlichen Durchmessern getroffen werden. Die Reaktionsbedingungen der Versuche wurden in Anlehnung an die Standardwerte der Aktivitätsuntersuchungen auf eine Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} , einen pH-Wert von $\text{pH} = 9$, eine Temperatur von $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und Sauerstoff (O_2) als Oxidationsmittel festgelegt. Der Reaktor wurde mit 750 ml Glucoselösung und 4 g Goldkatalysator gefüllt. Die Verweilzeit wurde durch Regelung der Pumpengeschwindigkeit eingestellt und über die Versuchsdauer konstant gehalten. Während der Versuche wurden regelmäßig HPLC-Proben genommen und die Verweilzeit kontrolliert.

Aus Kap. 6.2.1 geht hervor, dass die in dieser Arbeit verwendeten Goldkatalysatoren eine Selektivität $\sim 100\%$ bei Vollumsatz aufweisen. Erst wenn die Glucose innerhalb der Reaktionslösung verbraucht ist, bilden sich die Nebenprodukte 5-Keto-Gluconsäure, Glucuronsäure, 2-Keto-Gluconsäure sowie Glucarsäure und die Selektivität der Goldkatalysatoren sinkt (vgl. Kap. 6.2.1). Katalysatoren mit einer hohen Aktivität würden dementsprechend bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung und einer hohen Verweilzeit die Glucose innerhalb der Reaktionslösung zu Gluconsäure umsetzen und anschließend die zuvor genannten Nebenprodukte bilden. Durch den Abrieb und den kontinuierlichen Austrag an aktivem Goldkatalysator sinkt allmählich die Aktivität des Katalysators und ab einem bestimmten Zeitpunkt wird kein Vollumsatz mehr erreicht. Somit würde die Glucosekonzentration steigen bzw. die Gluconsäurekonzentration in den HPLC-Proben sinken. Ebenfalls würden keine Nebenprodukte mehr in den HPLC-Proben auftreten, da der Katalysator innerhalb der Reaktionslösung ausschließlich Glucose zu Gluconsäure umsetzen würde.

In Abb. 6-7 wird ein Vollumsatz der Glucoseoxidation bei einem Reaktionsvolumen von 500 ml, einer Katalysatormenge von 1 g und einer Glucosekonzentration von 100 mmol l^{-1} nach ca. 5 h erreicht. Damit unter den gewählten Bedingungen der kontinuierlichen Reaktionsführung ein Vollumsatz gewährleistet ist, wurde die Verweilzeit auf ca. 10 h eingestellt. Die Kontrolle der Verweilzeit der einzelnen Versuche ergab dabei mittlere Verweilzeiten von 9,6 h für V1, 10,1 h für V2 und 10,2 h für V3. Damit ist der zeitliche Eintrag an frischer Glucoselösung bzw. der Austrag an Reaktionslösung bei den verschiedenen Versuchen annähernd gleich und die Versuchsbedingungen vergleichbar.

In Abb. 6-22 sind der ermittelte Aktivitätsverlauf und die Konzentrationsverläufe von Glucose, Gluconsäure und den zu erwarteten Nebenprodukten der Glucoseoxidation über die Versuchsdauer dargestellt. Der Aktivitätsverlauf liegt bis zu einer Versuchsdauer von 15 Tagen annähernd auf einem Niveau von $15 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ und sinkt anschließend langsam auf unter $10 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ nach ca. 31 Tagen ab. Nach ca. 15 Versuchstagen tritt ebenfalls eine Veränderung hinsichtlich der Konzentrationsverläufe ein. Dabei steigt die gemessene Glucosekonzentration deutlich an, die Natriumgluconatkonzentration nimmt dementsprechend ab und die zuvor detektierten Nebenprodukte sinken auf 0 ab. Diese Konzentrationsverläufe lassen sich durch eine nicht mehr ausreichende Aktivität des im kontinuierlichen Reaktor vorliegenden Katalysators erklären. Der Katalysator mit der Spezifikation 0,3%Au-942 μm -Sasol Germany weist somit unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Standzeit von ca. 15 Tagen auf.

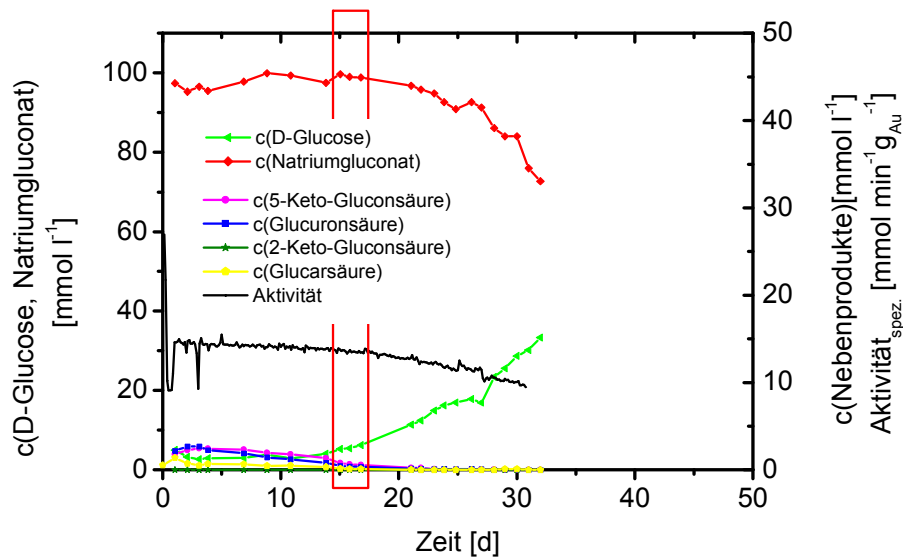


Abb. 6-22: Aktivitäts- und Konzentrationsverläufe für die kontinuierliche Glucoseoxidation mit dem sphärischen Goldkatalysator der Spezifikation 0,3%Au-942 μm -Sasol Germany. Die Reaktion wurde bei einer Verweilzeit von 9,6 h, einer Temperatur von $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, einem pH-Wert von $\text{pH} = 9$ sowie einer Glucosekonzentration von $c = 100\text{ mmol l}^{-1}$ unter Standardbedingungen durchgeführt.

Der Verlust der Aktivität kann durch den Austrag von mit Gold versetztem Abrieb erklärt werden. Diese Vermutung wird zudem durch das Erscheinungsbild des eingesetzten Goldkatalysators nach Beendigung des Versuches nach ca. 31 Tagen gestützt. In Abb. 6-23 ist der abfiltrierte Goldkatalysator dargestellt. Die anfänglich intensive, rotbraune Färbung ist nur noch an vereinzelten Stellen sichtbar und die Katalysatorkugeln weisen eine einheitliche, schwach rötliche Färbung auf. Gleichzeitig ist der mittlere Katalysatordurchmesser von 942 μm auf 810 μm gesunken. Die in Kap. 6.1 bestimmte Dicke von 43 μm der mit Gold versetzten Schale wird dadurch ebenfalls bestätigt, da der Verlust von 132 μm im Durchmesser zu einem vollständigen Verlust dieser intensiv gefärbten Katalysatorschale führen würde. Die gemessene Durchmesser verringering entspricht einem Volumenverlust des Katalysators von $\sim 34\%$ bzw. einem Volumenverlust pro Versuchstag von $\sim 1,17\%$ über die Versuchsdauer von 31 Tagen. Die am Ende des Versuches vorhandene Restaktivität kann durch einen im Reaktor verbliebenen Abrieb bzw. durch eine geringe, verbliebene Goldkonzentration auf dem Katalysator erklärt werden. Die hauptsächliche Quelle für den im Reaktor verbliebenen Abrieb ist das vor dem Ablaufschlauch installierte Rückhaltegefäß.

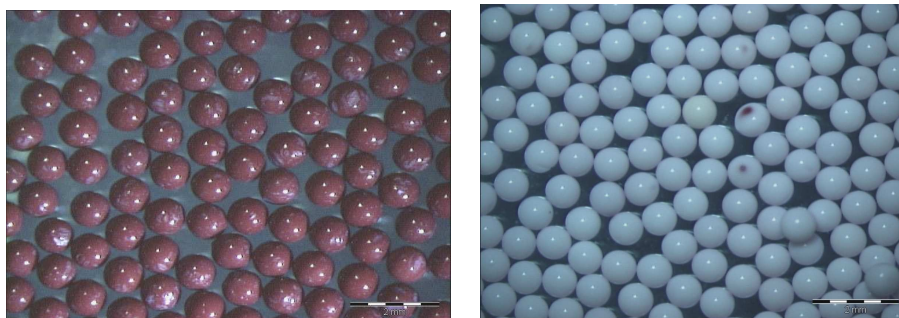


Abb. 6-23: Goldkatalysator der Spezifikation 0,3%Au-942 μ m-Sasol Germany vor (links) und nach einem Einsatz von ca. 31 Tagen in der kontinuierlichen Glucoseoxidation (rechts)

Nach Beendigung des Versuches kann ein rotbrauner, pulverförmiger Bodensatz in diesem Glasgefäß ausgemacht werden, und es liegt eine rotbraune Färbung des feinmaschigen Netzes vor, mit dem das Rückhaltegefäß und der Ablaufschlauch verbunden sind (vgl. Abb. 4-16). Zur besseren Übersicht ist in Abb. 6-24 der kontinuierliche Reaktor mit dem Rückhaltegefäß dargestellt. Bei dem vorhandenen Bodensatz innerhalb des Rückhaltegefäßes handelt es sich um feinpulvrige, abgeriebene Partikel (vgl. Abb. 6-24, rechts), die ebenfalls die typische rotbraune Färbung für Goldnanopartikel aufweisen.



Abb. 6-24: Der für die kontinuierliche Glucoseoxidation eingesetzte Rührreaktor mit erkennbarem Rückhaltegefäß (links) sowie der feinpulvrige Bodensatz aus dem Rückhaltegefäß (rechts)

Die Aktivitäts- und Konzentrationsverläufe für die kontinuierliche Glucoseoxidation mit dem Katalysator der Spezifikation 0,3%Au-993 μ m-30(PSB)-5-1,2 sind in Abb. 6-25 dargestellt. Sie entsprechen den für V1 gefundenen Ergebnissen. Der erwartete Aktivitätsverlust tritt nach ca. 10 Tagen ein und wird ebenfalls von einem Anstieg der Glucosekonzentration und einem Abfall der Natriumgluconat- bzw. Nebenproduktkonzentration begleitet.

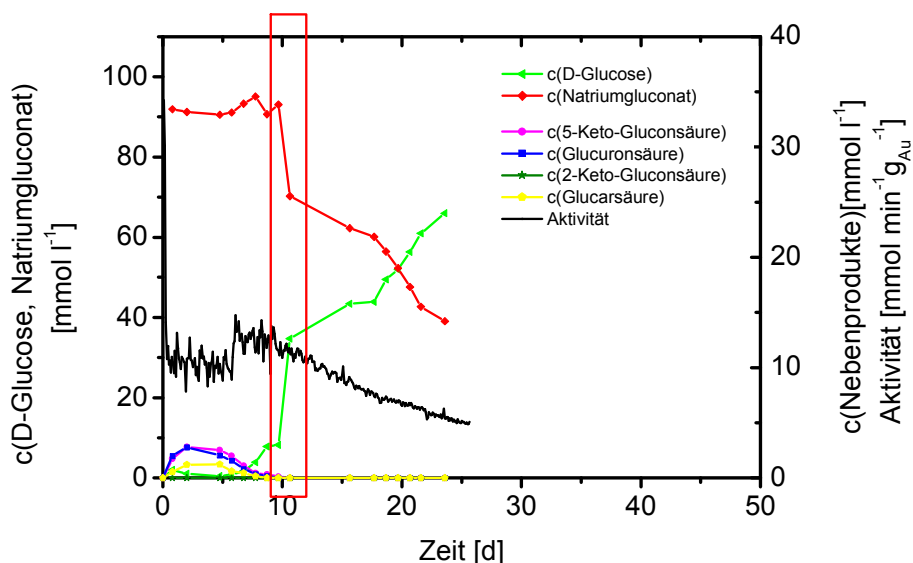


Abb. 6-25: Aktivitäts- und Konzentrationsverläufe für die kontinuierliche Glucoseoxidation mit dem sphärischen Goldkatalysator der Spezifikation 0,3%Au-993 μm -30(PSB)-5-1,2. Die Reaktion wurde bei einer Verweilzeit von 10,1 h, einer Temperatur von $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, einem pH-Wert von $\text{pH} = 9$ sowie einer Glucosekonzentration von $c = 100\text{ mmol l}^{-1}$ unter Standardbedingungen durchgeführt.

Der nach Beendigung des Versuches nach ca. 27 Tagen im Reaktor verbliebene Katalysator zeigt ebenfalls das gleiche Erscheinungsbild wie der in Abb. 6-26 dargestellte Katalysator von V1.

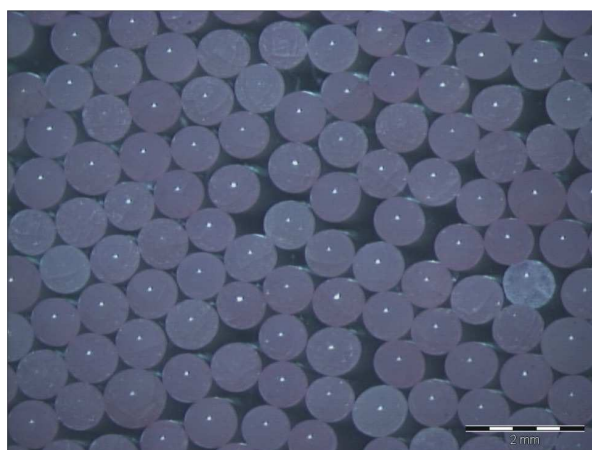


Abb. 6-26: Goldkatalysator der Spezifikation 0,3%Au-993 μm -30(PSB)-5-1,2 nach einem Einsatz von ca. 27 Tagen in der kontinuierlichen Glucoseoxidation

Die intensive, rotbraune Färbung des Katalysators vor Beginn der Reaktion ist nicht mehr zu erkennen und der Katalysator weist nach Beendigung der Reaktion eine leichte Rotfärbung auf. Der mittlere Durchmesser ist von anfänglich 993 μm auf 856 μm ge-

sunken. Daraus resultiert ein Volumenverlust des Katalysators von $\sim 34\%$ bzw. ein Volumenverlust pro Versuchstag von $\sim 1,33\%$ über die Versuchsdauer von 27 Tagen. Damit liegen die täglichen Volumenverluste der Katalysatoren von V1 und V2 im gleichen Größenbereich.

Aus den zuvor bestimmten Abriebfestigkeiten der Trägermaterialien (vgl. Kap. 5.3.2.1) wäre allerdings eine bessere Abriebstabilität der selbsthergestellten Trägermaterialien in V2 zu erwarten gewesen. Mögliche Gründe für den Unterschied können die vielfältigen Einbauten wie z.B. die pH-Elektrode und das Rückhaltegefäß innerhalb des kontinuierlichen Reaktors sein, die bei einer nicht völlig identischen Ausführung zu unterschiedlichen Strömungsprofilen führen können. Daraus können innerhalb des Reaktors unterschiedliche Belastungen für den Katalysator bzw. Abriebstabilitäten resultieren.

Aus Kap. 5.3.2.1 ist bekannt, dass Aluminiumoxidpartikel mit Durchmessern $< 300\ \mu\text{m}$ eine wesentlich höhere Abriebfestigkeit besitzen als Aluminiumoxidpartikel mit Durchmessern von ca. 1 mm. Dementsprechend sollte in V3 mit dem Katalysator der Spezifikation 0,3%Au-252 μm -30(PSB)-5-1,2 eine längere Standzeit ermittelt werden können. Die entsprechenden Aktivitäts- und Konzentrationsverläufe für V3 sind in Abb. 6-27 dargestellt. Sie zeigen bis zu einer Laufzeit des Versuches von ~ 32 Tagen keine Veränderung. Danach ist ein starker Anstieg der Glucosekonzentration bzw. ein starker Abfall der Natriumgluconatkonzentration begleitet von einem Abfall der Aktivität zu erkennen.

Diese erheblichen Veränderungen wurden in diesem Fall nicht durch Austragen des Abriebes hervorgerufen, sondern durch einen Defekt der Halterung des Rückhaltegefäßes innerhalb des Reaktors. Durch die hohen Rührgeschwindigkeiten ist das Rückhaltegefäß in Kontakt mit dem Rührwerk sowie der Reaktorwand gekommen. Katalysatorpartikel, die zwischen die Kontaktflächen gekommen sind, können dadurch zerbrochen werden. Damit nimmt die Partikelgröße der Katalysatorteilchen im Reaktor permanent ab, wobei neben einem feinpulvrigen Abrieb auch große Katalysatorfragmente auftreten können. Diese Katalysatorfragmente werden anschließend weiter zerkleinert bzw. gelangen durch das feinmaschige Netz ins Rückhaltegefäß, wo sie sich als Bodensatz abscheiden. Abb. 6-28 zeigt diesen Bodensatz aus dem Rückhaltegefäß. Es fällt dabei im Vergleich zu Abb. 6-23 ein deutlich größerer Partikeldurchmesser auf. Daneben sind im Gegensatz zum zuvor aufgetretenen pulverförmigen Abrieb deutliche Kugelfragmente zu erkennen. Bereits in Kap. 5.3.2.1 wurde eine wesentlich höhere Abriebfestigkeit von sphärischen Aluminiumoxidpartikeln mit Partikeldurchmessern $< 300\ \mu\text{m}$ festgestellt.

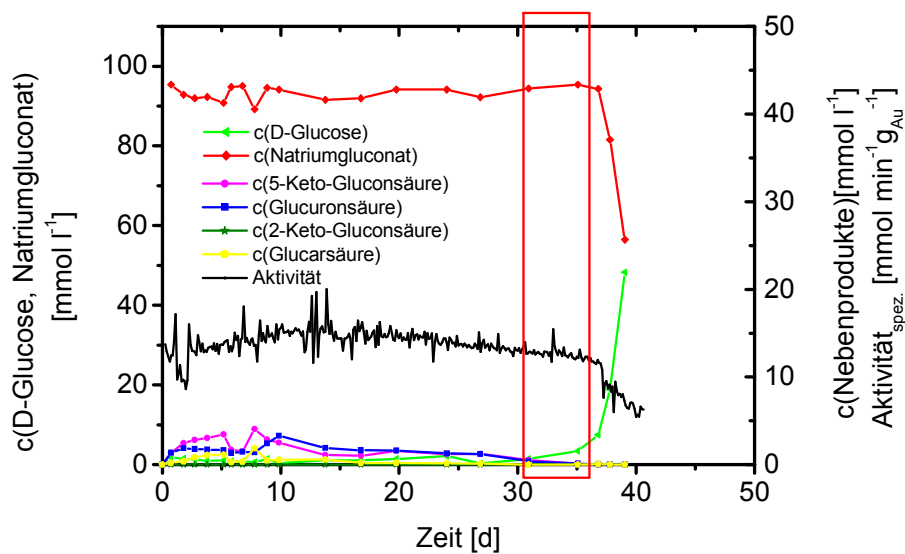


Abb. 6-27: Aktivitäts- und Konzentrationsverläufe für die kontinuierliche Glucoseoxidation mit dem sphärischen Goldkatalysator der Spezifikation 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2. Die Reaktion wurde bei einer Verweilzeit von 10,2 h, einer Temperatur von $T = 40\text{ °C}$, einem pH-Wert von $\text{pH} = 9$ sowie einer Glucosekonzentration von $c = 100\text{ mmol l}^{-1}$ unter Standardbedingungen durchgeführt.

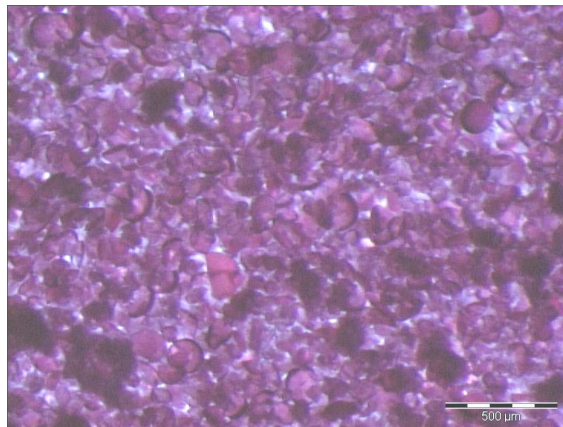


Abb. 6-28: Bodensatz aus dem Rückhaltegefäß von V3

Ohne den mechanischen Defekt während des Versuches wäre vermutlich eine deutlich längere Standzeit möglich gewesen. Basierend auf einem mittleren Volumenverlust der Versuche V1 und V2 von 1,25 % sowie einer Dicke der mit Gold versetzten Schale von 32 µm (vgl. Kap. 6.1, 0,3%Au-942µm-Sasol Germany) wäre ein Abrieb der aktiven Schale des Goldkatalysators nach ca. 27 Tagen erfolgt. In Kap. 5.3.2.1 wurde bereits gezeigt, dass sphärische Aluminiumoxidpartikel mit einem Durchmesser $< 300\text{ µm}$ 2,4- bis 6-mal so abriebstabil sind wie Aluminiumoxidpartikel mit einem Durchmesser von

ca. 1 mm. Unter Berücksichtigung eines linearen zeitlichen Volumenverlustes wäre eine Standzeit von ca. 65 bis 162 Tagen möglich gewesen.

Dennoch ist die für sphärische Goldkatalysatoren mit einem Durchmesser $< 300\ \mu\text{m}$ experimentell gefundene minimale Langzeitstabilität von 32 Tagen ein hervorragender Wert. Zudem kann auf Grund der deutlich höheren Abriebstabilität von kleinen Aluminiumoxidpartikeln auf eine wesentlich längere Langzeitstabilität des eingesetzten Goldkatalysators geschlossen werden. Auch Goldkolloide zeigen in der Glucoseoxidation schon nach wenigen aufeinanderfolgenden Versuchen einen deutlichen Aktivitätsverlust [42]. Einzig Goldpulverkatalysatoren mit Aluminiumoxid als Trägermaterial, die ebenfalls nach einer vergleichbaren DP-Urea-Methode hergestellt worden sind und in dieser Arbeit verwendeten Pulverkatalysatoren ähneln, weisen zum Teil längere Langzeitstabilitäten in kontinuierlichen Versuchsführungen auf [46].

Insgesamt geht aus den gezeigten Ergebnissen hinsichtlich der Langzeitstabilität eindeutig hervor, dass die in dieser Arbeit präparierten Goldkatalysatoren neben exzellenten Aktivitäten und Selektivitäten ebenfalls eine sehr gute Langzeitstabilität aufweisen. Somit besitzen die selbsthergestellten Aluminiumoxidkörper für sich und in Kombination mit Gold als katalytisch aktive Komponente ein erhebliches Potential für industrielle Anwendungen.

7 Zusammenfassung

Die im Fokus dieser Arbeit stehende Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von sphärischen Aluminiumoxidpartikeln mit Durchmessern kleiner als 400 μm sowie die Herstellung von sphärischen Goldträgerkatalysatoren und deren Einsatz in der katalytischen Oxidation von D-Glucose konnten erfolgreich umgesetzt werden.

Für die Herstellung von sphärischen Trägermaterialien wurde ein auf Böhmithydrosolen basierendes Sol-Gel-Verfahren mit dem Strahlschneider-Verfahren kombiniert. Bei den verwendeten Böhmiten handelte es sich um die kommerziellen Böhmite Pural SB, Disperal und Disperal HP 14 (Fa. Sasol Germany GmbH). Die Böhmite unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihrer Textur, Kornverteilung, Schüttdichte und Primärkristallgröße voneinander.

Für die Partikelherstellung wurden zunächst die verschiedenen Einflüsse auf das Fließverhalten der unterschiedlichen Böhmithydrosole durch Viskositätsmessungen untersucht. Es zeigte sich, dass das Viskositätsverhalten der Böhmithydrosole neben den Eigenschaften der Böhmite (Korngröße, Kristallinität und Textur) maßgeblich durch die Zusammensetzung der Böhmithydrosole (Böhmitpulver-, Salpetersäure- und Harnstoffbeladung) beeinflusst wird. Dabei konnte ein viskositätssenkender Effekt des Geldestabilisators Harnstoff festgestellt werden. Die Viskosität der Böhmithydrosole nimmt allgemein mit steigender Böhmitpulver- und Salpetersäurebeladung zu, wobei hinsichtlich der Salpetersäurebeladung böhmitspezifische Viskositätsminima auftreten können.

Allgemein können mit dem in dieser Arbeit verwendeten Strahlschneider-Verfahren alle zur Gelierung fähigen Böhmithydrosole, deren Viskosität zum Zeitpunkt der Verarbeitung nicht deutlich über 1000 mPas liegt, zu exakt sphärischen Formkörpern verarbeitet werden. Mit den in Kap. 5.2 beschriebenen Verarbeitungsbedingungen können exakt sphärische Aluminiumoxidträgermaterialien mit Durchmessern im Bereich von 50 - ca. 400 μm mit einer engen Partikelgrößenverteilung hergestellt werden (vgl. Kap. 5.2.1 und Kap. 5.3.1). Dieser Größenbereich in Kombination mit einer engen Partikelgrößenverteilung ist erstmals in dieser Form durch das Strahlschneider-Verfahren zugänglich gemacht worden. Durch die ebenfalls mögliche industrielle Herstellung dieser Partikel wird die Angebotspalette für sphärische Trägermaterialien bedeutsam erweitert.

Die Verarbeitung entsprechender Böhmithydrosole mit einer einfachen Abtropfvorrichtung ergab die bereits erwarteten Einschränkungen hinsichtlich der verarbeitbaren Viskosität und herstellbaren Partikeldurchmesser. Die verarbeitbare Viskosität der Böhmithydrosole mit der einfachen Abtropfvorrichtung liegt höchstens bei ca. 100 - 200 mPas. Die herstellbaren Partikeldurchmesser liegen im Bereich von 0,8 - 2 mm (vgl. Kap. 5.2.2).

Neben den geometrischen Eigenschaften der sphärischen Trägermaterialien wurden ebenfalls die mechanischen (Abriebfestigkeit und Bruchfestigkeit) bzw. die Textureigenschaften (BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung) der hergestellten Formkörper untersucht. Dabei wurde eine deutlich höhere Abriebfestigkeit mit sinkendem Partikeldurchmesser festgestellt (vgl. Kap. 5.3.2.1). Dieses Verhalten kann auf geringere Beträge für den Impuls und für die kinetische Energie der Partikel mit sinkendem Durchmesser zurückgeführt werden. Hinsichtlich der Bruchfestigkeit wurde eine lineare Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser ermittelt. Dabei nimmt die Bruchfestigkeit der Aluminiumoxidpartikel, die aus gleichen Böhmithydrosolen präpariert worden sind, mit steigendem Partikeldurchmesser zu. Durch diesen linearen Zusammenhang konnte eine Normierung der Bruchfestigkeit auf den Durchmesser durchgeführt werden. Dabei wurden Bruchfestigkeiten in Abhängigkeit der Böhmithydrosolzusammensetzung zwischen 4,5 und 43,6 N mm⁻¹ erhalten. Diese liegen in dem für sphärische Aluminiumoxidpartikel beschriebenen Bereich. Die Bruchfestigkeit nimmt in den durchgeführten Versuchsreihen mit steigendem Porenvolumen der Aluminiumoxidformkörper deutlich ab, wodurch Aluminiumoxidpartikel basierend auf dem hochporösen Böhmit Disperal HP 14 eine deutlich geringere Bruchfestigkeit aufweisen als Partikel basierend auf Pural SB bzw. Disperal. Durch die Kombination der unterschiedlichen Böhmiten konnte die Bruchfestigkeit der Partikel im aufgezeigten Bereich beeinflusst werden.

Hinsichtlich der Textur konnten durch geeignete Kombinationen der unterschiedlichen Böhmiten und Variierung der Kalzinierungsdauer und -temperatur sphärische Aluminiumoxidpartikel mit BET-Oberflächen im Bereich von ca. 35 - 240 m² g⁻¹ und Porenvolumina von ca. 0,2 - 1 ml g⁻¹ hergestellt werden. Unter gleichen Kalzinierungsbedingungen nimmt die BET-Oberfläche in der Reihe Disperal HP 14 < Disperal < Pural SB zu, wobei die Porenvolumina in der Reihe Disperal HP 14 > Disperal > Pural SB abnehmen (vgl. Tab. 5-4). Die entsprechenden Maxima der Porenradienverteilungen liegen zwischen 4,6 und 19,2 nm und nehmen in der Reihe Pural SB < Disperal < Disperal HP 14 zu. Die BET-Oberfläche und das Porenvolumen nehmen allgemein mit steigender Kalzinierungstemperatur und -dauer ab, wohingegen die Maxima der Porenradienverteilungen zunehmen. Die gewählte Standardkalzinierungsprozedur mit 3 h und 550 °C führt zu Aluminiumoxidformkörpern mit großen BET-Oberflächen und großen Porenvolumina.

Einflüsse des verwendeten Sol-Gel-Prozesses auf die Textur können bei der Variierung der Böhmithydrosolzusammensetzung nicht festgestellt werden. Dementsprechend ist die Textur der hergestellten Partikel nur von der Beschaffenheit des Böhmiten und der Kalzinierungsprozedur abhängig. Durch die Kombination unterschiedlicher Böhmiten mit verschiedenen Textureigenschaften ist es möglich, die Textureigenschaften in den durch die verwendeten Böhmiten abgesteckten Grenzen hinsichtlich der BET-Oberfläche und des Porenvolumens gezielt zu beeinflussen.

Zur Herstellung geträgerter Goldkatalysatoren wurde eine Deposition-Precipitation-Methode mit Harnstoff (DP-Urea) als Fällungsmittel verwendet (vgl. Abb. 6-1). Mit Hilfe dieser modifizierten DP-Urea-Methode ist es möglich, Goldträgerkatalysatoren mit verschiedenen Goldbeladungen auf Basis von sphärischen Aluminiumoxidpartikeln herzustellen. Bei der hauptsächlich verwendeten Goldbeladung von 0,3 wt% liegt die Abscheidungseffizienz des Goldes bei ~ 75 %. Versuchsreihen, bei denen die Größe und die Zusammensetzung der Trägermaterialien variiert wurden, ergeben keine Abhängigkeit hinsichtlich der Abscheidungseffizienz, wodurch die verwendete Herstellungsmethode allgemein einsetzbar ist (vgl. Abb. 6-4 und Abb. 6-5).

Bedingt durch die starke Adsorption der Goldspezies auf den Aluminiumoxidträgermaterialien wurden erwartungsgemäß Schalenkatalysatoren erhalten. Angefertigte Dünnschnitte durch die Trägerkatalysatoren mit einem Durchmesser von ca. 250 µm und einer Goldbeladung von 0,3 wt% belegen eine Dicke der mit Gold versetzten Schalen von ca. 32 µm. Beim Einsatz der Katalysatoren in der Glucoseoxidation wurde eine ~100 %ige Selektivität bei ~ 100 % Umsatz festgestellt. Die Aktivität der Katalysatoren wurde in Abhängigkeit der Katalysatormenge, der Glucosekonzentration, des Trägermaterials, des Katalysatordurchmessers und des Oxidationsmittels untersucht. Bei der Variierung der Glucosekonzentration sowie dem Vergleich von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wurden stark unterschiedliche Abhängigkeiten hinsichtlich der Aktivität ermittelt. Mit Goldkatalysatoren der Spezifikation 0,3 % Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 steigt bei der Wasserstoffperoxidoxidation die Aktivität mit zunehmender Glucosekonzentration an und nähert sich einem Grenzwert von ca. $900 \text{ mmol l}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ bei einer Glucosekonzentration von ~ 2600 mmol l⁻¹. Die Aktivität der Glucoseoxidation mit Sauerstoff steigt bis 100 mmol l⁻¹ an, bleibt bis ca. 500 mmol l⁻¹ konstant und fällt bei höheren Glucosekonzentrationen wieder deutlich ab (vgl. Abb. 6-9). Diese unterschiedlichen Verhaltensweisen können auf eine mögliche auftretende Sauerstofflimitierung innerhalb der Katalysatoren zurückgeführt werden (vgl. Kap. 6.2.3).

Weiterhin konnte eine Aktivitätsabhängigkeit der sphärischen Goldkatalysatoren von der Beschaffenheit des Trägermaterials sowohl für die Oxidation mit Sauerstoff als auch für die Glucoseoxidation mit Wasserstoffperoxid festgestellt werden. Dafür wurden zur Herstellung der Trägermaterialien zwei sich in ihren Eigenschaften unterscheidende Böhmitarten (Pural SB und Disperal HP 14) miteinander kombiniert und zu sphärischen Goldkatalysatoren gleicher Größe und Goldbeladung weiterverarbeitet. Die Aktivität der Katalysatoren steigt dabei mit zunehmendem Disperal HP 14-Anteil bei der Sauerstoffoxidation von $83 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ auf ca. $143 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ bzw. bei der Wasserstoffperoxidoxidation von $112 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ auf $232 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ kontinuierlich an (vgl. Kap. 6.2.5).

Weitere Versuchsreihen gleichartiger Katalysatoren, bei denen einzig der Katalysatorradius variiert wurde, ergaben ebenfalls das erwartete Bild, dass die Aktivität und damit

der Katalysatorwirkungsgrad mit sinkendem Partikeldurchmesser zunimmt. Dabei steigt die Aktivität für die Katalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-65µm-30(PSB)-5-1,2 auf $293 \text{ mmol l}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ bzw. für 0,3%Au-50µm-30(Dis)-5-1,2 auf $431 \text{ mmol l}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ kontinuierlich an. Die operativen Katalysatorwirkungsgrade steigen in den entsprechenden Versuchsreihen auf 37 bzw. 49 % an. Diese Werte lassen auf eine mit sinkendem Partikeldurchmesser abnehmende Stofftransportlimitierung innerhalb der sphärischen Trägerkatalysatoren schließen.

Zur theoretischen Bewertung dieser Entwicklung wurden ebenfalls die Katalysatorwirkungsgrade auf Basis des Thiele-Moduls für die Reaktionspartner Sauerstoff bzw. Glucose berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Die berechneten Wirkungsgrade liegen dabei über den operativ bestimmten Katalysatorwirkungsgraden. Die berechneten Katalysatorwirkungsgrade liegen für Glucose im Vergleich zu Sauerstoff bei deutlich größeren Werten (vgl. Abb. 6-16). Durch die niedrige Sauerstofflöslichkeit wird der positive Effekt des hohen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffes auf den Wirkungsgrad aufgehoben und es werden im Vergleich zur Glucose rechnerisch geringere Katalysatorwirkungsgrade erhalten. In der Glucoseoxidation mit Sauerstoff kommt es somit eher zu einer Verarmung an Sauerstoff innerhalb des Katalysators als zu einer Limitierung der Reaktion durch Glucosemangel (vgl. Kap. 6.2.5).

Der Unterschied zwischen den berechneten und den operativen Katalysatorwirkungsgraden kann auf einen auftretenden pH-Wertgradienten innerhalb der Katalysatoren zurückgeführt werden (vgl. Kap. 6.2.3). Durch die Bildung von Gluconsäure als Oxidationsprodukt sinkt der pH-Wert innerhalb des Trägers. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation mit sinkendem pH-Wert abnimmt, werden geringere operative Katalysatorwirkungsgrade erhalten. Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Glucoseoxidation wurden Aktivierungsenergien von 19 kJ mol^{-1} für sphärische Goldkatalysatoren der Spezifikation 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 bzw. 52 kJ mol^{-1} für die entsprechenden pulverförmigen Goldkatalysatoren ermittelt (vgl. Kap. 6.2.6). Durch diesen Unterschied der Aktivierungsenergien kann ebenfalls eine vorliegende Stofftransportlimitierung der untersuchten Glucoseoxidation bestätigt werden.

Für die Untersuchung der Langzeitstabilität wurden verschiedene Katalysatoren in der kontinuierlichen Glucoseoxidation mit Sauerstoff eingesetzt. Dabei zeigte der präparierte Katalysator der Spezifikation 0,3%Au-252µm-30(PSB)-5-1,2 in der kontinuierlichen Glucoseoxidation im Vergleich zu entsprechenden Goldkatalysatoren mit Durchmessern von 942 µm und 993 µm eine 2,1- bzw. 3,2-mal längere Langzeitstabilität. Ohne einen Defekt der Versuchsanordnung und unter Berücksichtigung der in Kap. 5.3.2.1 gezeigten 2,4- bis 6-mal höheren Abriebstabilität von Trägermaterialien mit Durchmessern < 300 µm, wäre vermutlich sogar eine 5- bis 19-mal größere Langzeitstabilität möglich gewesen.

8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass die Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens auf Basis von Böhmiten in Kombination mit dem Strahlschneider-Verfahren zu sehr guten Ergebnissen hinsichtlich der Trägermaterialherstellung geführt hat.

Aus der Verwendung unterschiedlicher Böhmiten ging dabei eindeutig hervor, dass die gezielte Kombination der verschiedenen Böhmiten einen erheblichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der entsprechenden Katalysatoren haben kann. Die große Auswahl und damit die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten an kommerziellen Böhmiten ermöglichen somit die Herstellung von sphärischen Aluminiumoxidpartikeln mit unterschiedlichsten mechanischen Eigenschaften und Texturen. Eine ebenfalls interessante Erweiterung der dargestellten Partikelherstellung wäre die Verwendung von Porogenen, wie z.B. Polyethylenglykolen, organischen Tensiden oder feinpulvrigen Kunststoffen, die die Textur der Formkörper während des Sol-Gel-Prozesses bzw. während der Kalzinierung beeinflussen können. Neben der Verwendung unterschiedlicher Böhmiten könnte die Verwendung anderer Materialien, wie z.B. SiO_2 , TiO_2 oder CeO_2 , als Reinkomponenten oder als Mischoxide mit Al_2O_3 zu leistungsfähigen sphärischen Trägermaterialien für die heterogene Katalyse führen.

Weiterhin ist das dargestellte Potential der hergestellten sphärischen Aluminiumoxidträgermaterialien in Kombination mit Gold als katalytisch aktive Komponente nicht nur auf die Flüssigphasenoxidation von Glucose beschränkt, sondern könnte auch auf andere, mit Goldkatalysatoren erfolgreich durchgeführte Reaktionen (vgl. Kap. 3.5.1), angewendet werden. Ebenfalls könnten andere katalytisch aktive Komponenten, wie z.B. Rh, Pt oder V_2O_5 , mit den hergestellten Trägermaterialien kombiniert werden. Dadurch würden verschiedene Katalysatortypen erhalten werden, die in vielfältigen katalytischen Reaktionen und Verfahren eingesetzt werden könnten.

9 Literaturverzeichnis

- [1] P. Kripylo, K.-P. Wendlandt, F. Vogt, Heterogene Katalyse in der chemischen Technik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1993).
- [2] J. Hagen, Industrial Catalysis, VCH, Weinheim (2006).
- [3] G. Emig, Mode of Action and Use of Catalysts, Chemie in unserer Zeit 21 (1987) 128-137.
- [4] J. M. Meurig, Wendepunkte in der Katalyse, Angewandte Chemie 106 (1994) 963-989.
- [5] J. M. Thomas, K. I. Zamaraev, Rationally Designed Inorganic Catalysts for Environmentally Compatible Technologies, Angewandte Chemie - International Edition in English 33 (1994) 308-311.
- [6] R. Schlögl, Heterogeneous Catalysis - Still Magic Or Already Science, Angewandte Chemie - International Edition in English 32 (1993) 381-383.
- [7] J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim (1997).
- [8] J. Hagen, Technische Katalyse - Eine Einführung, VCH, Weinheim (1996).
- [9] J. Haber, Manual on Catalyst Characterization, Pure and applied chemistry. 63 (1991) 1227-1246.
- [10] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hoffmann, U. Onken, A. Renken, Technische Chemie, VCH, Weinheim (2006).
- [11] J. Weitkamp, R. Gläser, Katalyse. In: Winnacker and Küchler, Chemische Technik - Prozesse und Produkte, VCH, Weinheim (2004).
- [12] H. Mollet, A. Grubermann, Formulierungstechnik, VCH, Weinheim (2000).
- [13] U. Pruesse, Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur Nitratreduktion mit Wasserstoff und Ameisensäure sowie des Strahl-schneider-Verfahrens zur Herstellung Polyvinylalkohol-verkapselter Katalysatoren, Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 214 (2000).
- [14] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, Catalysis from A to Z, VCH, Weinheim (2008).
- [15] A. Petzold, J. Ulbricht, Aluminiumoxid, DVG, Leipzig (1991).
- [16] J. N. Armor, Striving for catalytically green processes in the 21st century, Applied Catalysis A-General 189 (1999) 153-162.
- [17] G. J. Hutchings, Catalysis by gold, Catalysis Today 100 (2005) 55-61.

- [18] C. Baatz, Dissertation, Entwicklung von Goldkatalysatoren für den Einsatz in der Glucoseoxidation, TU Braunschweig (2008).
- [19] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon-Monoxide at A Temperature Far Below 0-Degrees-C, *Chemistry Letters* 16 (1987) 405-408.
- [20] G. C. Bond, Gold: A relatively new catalyst, *Gold Bulletin* 34 (2004) 117-119.
- [21] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, Hydrogenation Over Supported Gold Catalysts, *Chemical Communication* (1973) 444-445.
- [22] G. C. Bond, P. A. Sermon, Gold Catalysts for Olefin Hydrogenation, *Gold Bulletin* 6 (1973) 102-105.
- [23] G. C. Bond, The Catalytic Properties of Gold, *Gold Bulletin* 5 (1972) 11-13.
- [24] N. Weiher, A. M. Beesley, N. Tsapatsaris, L. Delannoy, C. Louis, J. A. van Bokhoven, S. L. M. Schroeder, Activation of oxygen by metallic gold in Au/TiO₂ catalysts, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 2240
- [25] V. Shapovalov, H. Metiu, Catalysis by doped oxides: CO oxidation by AuxCe_{1-x}O₂, *Journal of Catalysis* 245 (2007) 205-214.
- [26] M. Azar, V. Caps, F. Morfin, J. L. Rousset, A. Piednoir, J. C. Bertolini, L. Piccolo, Insights into activation, deactivation and hydrogen-induced promotion of a Au/TiO₂ reference catalyst in CO oxidation, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 307-312.
- [27] DEGUSSA AG, Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, DE 102005016877 (2006).
- [28] P. Claus, Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 222-229.
- [29] J. Hagen, *Chemische Reaktionstechnik - Eine Einführung*, VCH, Weinheim (1992).
- [30] E.-G. Schlosser, *Heterogene Katalyse*, VCH, Weinheim (2008).
- [31] G. J. Hutchings, M. Haruta, A golden age of catalysis: A perspective, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 2-5.
- [32] G. J. Hutchings, S. Carrettin, P. Landon, J. K. Edwards, D. Enache, D. W. Knight, Y. J. Xu, A. F. Carley, New approaches to designing selective oxidation catalysts: Au/C a versatile catalyst, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 223-230.
- [33] G. J. Hutchings, A golden future for green chemistry, *Catalysis Today* 122 (2007) 196-200.
- [34] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Soll, W. R. Kroll, Metallorganische Verbindungen. Reaktionen der Aluminium-Kohlenstoff-Bindung mit Olefinen, *Annalen der Chemie - Justus Liebig* 629 (1960) 121-166.

-
- [35] M. Haruta, H. Kawanishi, S. Tsubota, H. Ashiya, T. Kobayashi, Y. Nakahara, Aus Metallverbindungen bestehender Träger mit auf dem Träger immobilisierten ultrafeinen Goldteilchen, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung, in Agency of Industrial Science & Technology (1988) 1-26.
- [36] M. Haruta, T. Kobayashi, Method for the production of ultra-fine gold particles immobilized on a metal oxide, in Agency of Industrial Science & Technology (1989) 1-17.
- [37] M. Haruta, H. Sano, T. Kobayashi, Method for manufacture of catalyst composite having gold or mixture of gold with catalytic metal oxide deposited on carrier, in Agency of Industrial Science & Technology (1987) 1-14.
- [38] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, Gold catalysis, *Angewandte Chemie - International Edition in English* 45 (2006) 7896-7936.
- [39] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, L. G. Fierro, Wasserstoffperoxid-Synthese: Perspektiven jenseits des Antrachinon-Verfahrens, *Angewandte Chemie* 42 (2006) 7116-7139.
- [40] L. Prati, M. Rossi, Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols, *Journal of Catalysis* 176 (1998) 552-560.
- [41] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, Gold catalyzed oxidation of aldehydes in liquid phase, *J. Mol. Catal. Angewandte Chemie* 197 (2003) 207-212.
- [42] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, Selective oxidation of D-glucose on gold catalyst, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 242-247.
- [43] C. Baatz, U. Pruesse, Preparation of gold catalysts for glucose oxidation, *Catalysis Today* 122 (2007) 325-329.
- [44] A. Mirescu, Dissertation, Selektive Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten und Diolen mit Edelmetallkatalysatoren, TU Braunschweig (2006).
- [45] A. Mirescu, U. Pruesse, A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental* 70 (2007) 644-652.
- [46] N. Thielecke, M. Aytemir, U. Pruesse, Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation, *Catalysis Today* 121 (2007) 115-120.
- [47] N. Thielecke, K.-D. Vorlop, U. Pruesse, Long-term stability of an Au/Al₂O₃ catalyst prepared by incipient wetness in continuous-flow glucose oxidation, *Catalysis Today* 122 (2007) 266-269.
- [48] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim (1997).
- [49] University College Cardiff Consultants Limited, Improvements in Catalysis, WO 2007/007/075 A2 (2007).

- [50] R. Lamber, N. Jaeger, G. Schulzekloff, Microstructures Resulting from Metal-Support Interactions on Heterogeneous Catalysts, CIT 63 (1991) 681-691.
- [51] J. D'Aniello, Anion adsorption on alumina, Journal of Catalysis 69 (1981) 9-17.
- [52] K. Köhler, C. W. Schläpfer, Koordination an Oxidoberflächen, Chemie in Unserer Zeit 3 (1993) 248-255.
- [53] S. Ludwig, D. Honicke, Determination of Isoelectric Points of Aluminum-Oxides Produced by Conventional and Anodic-Oxidation of Aluminium, CIT 64 (1992) 639-641.
- [54] G. Heinze, Handbuch der Agglomerationstechnik, VCH, Weinheim (2008).
- [55] K.-D. Vorlop, D. W. Knight, New developments in the field of cell immobilization - formation of biocatalysts by ionotropic gelation, Enzyme Technology (1983) 219-235.
- [56] H. Wiggers, P. Walzel, Electrostatic atomisation of liquids, CIT 69 (1997) 1066-1073.
- [57] J. H. Hunik, J. Tramper, Large-Scale Production of K-Carrageenan Droplets for Gel-Bead Production - Theoretical and Practical Limitations of Size and Production-Rate, Biotechnology Progress 9 (1993) 186-192.
- [58] H. T. Su, R. Bajpai, G. W. Preckshot, Characterization of Alginate Beads Formed by A 2 Fluid Annular Atomizer, Applied Biochemistry and Biotechnology 20-1 (1989) 561-569.
- [59] J. C. Ogbonna, M. Matsumura, T. Yamagata, H. Sakuma, H. Kataoka, Production of Micro-Gel Beads by A Rotating-Disk Atomizer, Journal of Fermentation and Bioengineering 68 (1989) 40-48.
- [60] U. Matulovic, D. Rasch, F. Wagner, New Equipment for the Scaled Up Production of Small Spherical Biocatalysts, Biotechnology Letters 8 (1986) 485-490.
- [61] K.-D. Vorlop, J. Breford, Verfahren zur Herstellung von Teilchen aus einem flüssigen Medium, DE 4424998 (1994).
- [62] A. Muscat, U. Priesse, K.-D. Vorlop, Stable support materials for the immobilization of viable cells, in: Progress in Biotechnology, Immobilized cells: Basic and Applications 11 (1996) 55-61.
- [63] U. Priesse, F. Bruske, J. Breford, K.-D. Vorlop, Herstellungsverfahren für einschlussimmobilisierte Biokatalysatoren zur Konversion nachwachsender Rohstoffe, Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe", Band 10: Biokonversion nachwachsender Rohstoffe, Landwirtschaftsverlag Münster (1998) 80-88.
- [64] U. Priesse, K.-D. Vorlop, Anwendung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von kugelförmigen Katalysatorpartikeln zur Verkapselung von Metallträgerkatalysatoren in Polymernetzwerke, 30. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Eisenach, Tagungsband (1997) 153-154.

-
- [65] U. Priesse, V. Morawsky, A. Dierich, A. Vaccaro, K.-D. Vorlop, Encapsulation of microscopic catalysts in polyvinyl alcohol hydrogel beads, ELSEVIER SCIENCE PUBL B V, AMSTERDAM 1998.
- [66] D. Andexer, Diplomarbeit, Herstellung sphärischer Partikel mit dem Strahl-schneider-Verfahren, Fachhochschule Hannover (2007).
- [67] U. Priesse, J. Dalluhn, J. Breford, K.-D. Vorlop, Production of spherical beads by JetCutting, Chemical Engineering & Technology 23 (2000) 1105-1110.
- [68] U. Priesse, B. Fox, M. Kirchhoff, F. Bruske, J. Breford, K.-D. Vorlop, The Jet Cutting Method as a new immobilization technique, Biotechnology Techniques 12 (1998) 105-108.
- [69] U. Priesse, B. Fox, M. Kirchhoff, F. Bruske, J. Breford, K.-D. Vorlop, New process (jet cutting method) for the production of spherical beads from highly viscous polymer solutions, Chemical Engineering & Technology 21 (1998) 29-33.
- [70] U. Priesse, K.-D. Vorlop, The Jetcutter Technology, Fundamentals of Cell Immobilisation Biotechnology (2004) 295-309.
- [71] U. Priesse, U. Jahnz, P. Wittlich, J. Breford, K.-D. Vorlop, Bead production with JetCutting and rotating disc/nozzle technologies, Landbauforschung Völkenrode SH 241 (2002) 1-10.
- [72] A. Rivel, Dissertation, Festkörperchemie und katalytische Untersuchungen an Übergangsmetallmodifizierten Aluminiumoxid-Trägermaterialien, Martin-Luther-Universität (2001).
- [73] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin (1985).
- [74] A. B. Stiles, Catalyst Support and Supported Catalysts, Butterworth Publishers (1987).
- [75] C. N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous catalysis, Cambridge, Massachusetts and London, England (1970).
- [76] B. R. Baker, R. M. Pearson, Water-Content of Pseudoboehmite - New Model for Its Structure, Journal of Catalysis 33 (1974) 265-278.
- [77] R. Tettenhorst, D. A. Hofmann, Crystal-Chemistry of Boehmite, Clays and Clay Minerals 28 (1980) 373-380.
- [78] E. Morgado, Y. L. Lam, L. F. Nazar, Formation of peptizable boehmites by hydrolysis of aluminum nitrate in aqueous solution, Journal of Colloid and Interface Science 188 (1997) 257-269.
- [79] K. Diblit, T. Feldbaum, T. Ludemann, Manufacturing of raw materials for the catalyst industry, Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis 113 (1998) 599-611.

- [80] J. Subrt, V. Stengl, S. Bakardjieva, L. Szatmary, Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea, *Powder Technology* 169 (2006) 33-40.
- [81] V. A. Dzisko, Bases of the Preparation of Active Aluminum-Oxide by Precipitation from Solutions, *Kinetics and Catalysis* 20 (1979) 1260-1265.
- [82] J. Hille, W. Weinhold, U. Bollmann, K. Becker, H. Bremer, F. Vogt, Preparation and Properties of Aluminum Hydroxide. 2. Boehmite from Sodium Aluminate and Nitric-Acid 3, 43, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 579 (1989) 221-230.
- [83] J. Hille, U. Bollmann, W. Weinhold, K. Becker, H. Bremer, F. Vogt, H. D. Berrouschot, Preparation and Properties of Aluminum Hydroxide. 1. Boehmite from Aluminum Nitrate and Ammonia 80, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 579 (1989) 211-220.
- [84] J. Hille, W. Weinhold, U. Bollmann, M. Kraft, P. E. Nau, Preparation and Properties of Formed Aluminum-Oxide. 2. Influence of the Mechanical Comminution of Precipitated Boehmite Hydrogel on the Pore Structure and Abrasion Resistance of the Aluminum-Oxide, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 580 (1990) 207-216.
- [85] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic press, INC. (1990).
- [86] R. W. Jones, *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, The Institute of Metals, London (1989).
- [87] J. Hille, U. Bollmann, W. Weinhold, H. Spindler, Preparation and Properties of Aluminum Hydroxide. 3. Peptization of Boehmite with Nitric-Acid, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 580 (1990) 188-198.
- [88] K. Streng, U. Bollmann, A Rheological Investigation of Peptized Boehmite Suspensions, *Colloids and Surfaces* 57 (1991) 139-148.
- [89] H. L. Zubowa, K. Becker, H. P. Hennig, U. Kretzschmar, M. Noack, U. Steinike, The Possibilities of the Synthesis Forming Gamma-Al₂O₃-Pellets of the Desired Texture, *Chemische Technik* 41 (1989) 387-391.
- [90] L. T. Vlaev, I. D. Ivanov, D. P. Damyanov, Effect of Peptization of Pseudoboehmite by Nitric-Acid on the Porosity and Mechanical-Properties of Gamma-Al₂O₃, *Kinetics and Catalysis* 34 (1993) 165-170.
- [91] J. Scherzer, A.-T. Liu, Method for production of pseudoboehmite, US 4,332,782 (1982).
- [92] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, Eine einfache Synthese Primärer Alkohole aus Olefinen, *Angewandte Chemie – International Edition* 67 (1955) 425.
- [93] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts¹, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 43 (2001) 345-380.

-
- [94] A. Meyer, Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Tonerden, EU 0 090 994 A2 (1983).
 - [95] S. G. Deng, Y. S. Lin, Granulation of sol-gel-derived nanostructured alumina, *Aiche Journal* 43 (1997) 505-514.
 - [96] D. Fauchadour, T. Pouget, J. P. Lechaire, L. Rouleau, L. Normand, Evaluation of cryotechniques for TEM observation of sols - Application to boehmite sols used in catalysts forming, *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Francais du Petrole* 54 (1999) 513-524.
 - [97] J. Choi, B. Kim, J. Kim, Structural evolution of sol-gel derived nanostructured alumina granules with calcination temperature, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 39 (2006) 1000-1003.
 - [98] O. V. Levin, V. G. Sidelkovskaya, R. R. Aliev, E. A. Leshcheva, Effect of acid peptization on characteristics of aluminum oxide as a support, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 33 (1997) 97-100.
 - [99] R. K. Oberlander, J. Decker, B. Lewis, Alumina Dispersion behavior, US 4,360,449 (1981).
 - [100] Z. Jaworskagalas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszc, Method of Production of Alumina Carriers and Adsorbents from Raw Gibbsite, *Chemische Technik* 46 (1994) 151-154.
 - [101] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1990).
 - [102] L. Riekert, R. Ulrich, Production of Porous Catalyst Supports of Alumina by Pelletization, *CIT* 56 (1984) 149.
 - [103] J. Parrish, Production of spheroidal alumina shaped articles, US 4,273,735 (1979).
 - [104] G. Bouge, Spheroidal alumina particulates having bifold porosity and process for their preparation, US 4,315,839 (1980).
 - [105] J. Schimanski, Production of dispersible aluminas and their use in different applications, *Sol-Gel Production* 150 (1998) 161-169.
 - [106] R. J. Puddephat, *The chemistry of gold*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1978.
 - [107] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, London 2006.
 - [108] G. C. Bond, D. T. Thompson, Catalysis by gold, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 41 (1999) 319-388.
 - [109] C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, Commercial aspects of gold catalysis, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 253-261.

- [110] G. Schmid, B. Corain, Nanoparticulated gold: Syntheses, structures, electronics, and reactivities.104, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2003) 3081-3098.
- [111] G. J. Hutchings, Vapor-Phase Hydrochlorination of Acetylene - Correlation of Catalytic Activity of Supported Metal Chloride Catalysts, *Journal of Catalysis*96 (1985) 292-295.
- [112] A. C. Gluhoi, S. D. Lin, B. E. Nieuwenhuys, The beneficial effect of the addition of base metal oxides to gold catalysts on reactions relevant to air pollution abatement, *Catalysis Today* 90 (2004) 175-181.
- [113] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, Gold catalysts supported on titanium oxide for catalytic wet air oxidation of succinic acid 108, *Catalysis Communications* 4 (2003) 471-476.
- [114] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, Au/ α -Fe₂O₃ catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation, *Applied Catalysis A: General* 169 (1998) 9-14.
- [115] C. H. Kim, L. T. Thompson, On the importance of nanocrystalline gold for Au/CeO₂ water-gas shift catalysts, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 248-250.
- [116] F. Zhang, Q. Zheng, K. Wei, X. Lin, H. Zhang, J. Li, Y. Cao, Improved Performance of Au/Fe₂O₃ Catalysts Promoted with ZrO₂ and Nb₂O₅ in the WGS Reaction under Hydrogen-rich Conditions, *Catalysis Letters* 108 (2006) 131-136.
- [117] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, Preparation of highly dispersed gold on titanium and magnesium oxide, in G. Poncelet, P. A. Jacobs, Grange P. & B. Delmon (Eds.), *Preparation of catalysts*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991)
- [118] M. Haruta, Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides 101, *Cattech* 6 (2002) 102-115.
- [119] A. Wolf, F. Schuth, A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts 27, *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 1-13.
- [120] C. Baatz, N. Thielecke, U. Pruesse, Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose, *Applied Catalysis B: Environ.* 70 (2007) 653-660.
- [121] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today* 36 (1997) 153-166.
- [122] H. Zoebelein, *Dictionary of Renewable Resources*, VCH, Weinheim (1997).
- [123] M. Besson, P. Gallezot, Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts, *Catalysis Today* 57 (2000) 127-141.
- [124] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂ 107, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 7634-7642.

-
- [125] R. Grauer, Solid Corrosion Products. 2. Aluminum and Iron, *Werkstoffe und Korrosion - Materials and Corrosion* 32 (1981) 113-118.
- [126] K. Heyns, H. Paulsen, Selective Catalytic Oxidations by Means of Noble Metal Catalysts, *Angewandte Chemie - International Edition* 69 (1957) 600-608.
- [127] K. Heyns, H. Paulsen, Selective Catalytic Oxidation of Carbohydrates, Employing Platinum Catalysts, *Advances in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry* 17 (1962) 169-221.
- [128] T. Mallat, A. Baiker, Oxidation of Alcohols with Molecular-Oxygen on Platinum Metal-Catalysts in Aqueous-Solutions, *Catalysis Today* 19 (1994) 247-283.
- [129] P. J. M. Dijkgraaf, Oxidation of glucose to glucaric acid by Pt/C catalysts 236, Technische Universiteit Eindhoven (1989) 1-91.
- [130] P. Gallezot, Selective oxidation with air on metal catalysts, *Catalysis Today* 37 (1997) 405-418.
- [131] M. Wenkin, C. Renard, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, On the role of bismuth-based alloys in carbon-supported Bi-Pd catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid, in H. U. Blaser, A. Baiker & A. Prins (Eds.), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV* (1997) 391-398.
- [132] A. Abbadi, H. Vanbekkum, Effect of Ph in the Pt-Catalyzed Oxidation of D-Glucose to D-Gluconic Acid, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 97 (1995) 111-118.
- [133] J. M. H. Dirkx, H. S. van der Baan, The oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst, *Journal of Catalysis* 67 (1981) 1-13.
- [134] M. Besson, G. Fleche, P. Fuertes, P. Gallezot, F. Lahmer, Oxidation of Glucose into Gluconic Acid-Role of Bismuth on the Activity of Palladium Catalysts, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (1995) 416.
- [135] S. Hermans, M. Devillers, On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose, *Applied Catalysis A-General* 235 (2002) 253-264.
- [136] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts 9, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 122-133.
- [137] A. Mirescu, U. Pruesse, Selective glucose oxidation on gold colloids, *Catalysis Communications* 7 (2006) 11-17.
- [138] A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin, U. Pruesse, Long-term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions, *Applied Catalysis A-General* 317 (2007) 204-209.
- [139] C. Baatz, N. Decker, U. Pruesse, New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method, *Journal of Catalysis* 258 (2008) 165-169.

- [140] C. Baatz, U. Pruesse, Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 34-40.
- [141] K. Dialer, U. Onken, K. Leschonski, *Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik*, Carl Hanser Verlag München, Wien (1984).
- [142] J. R. Anderson, K. C. Pratt, *Introducing to characterisation and testing of catalysts*, Academic press (1985).
- [143] J. M. Thomas, R. M. Lambert, *Characterisation of Catalysts*, John Wiley & Sons (1980).
- [144] K. H. Bauer, K.-H. Frömming, C. Führer, *Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart (1999).
- [145] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic press (1999).
- [146] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity, *Pure and applied chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [147] E. Bojemüller, *Dissertation, Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralien*, Universität Kiel (2003).
- [148] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. 1. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
- [149] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, Granular Adsorbents for Sugar Refining - Some Factors Affecting Porosity and Activity in Service, *Industrial and Engineering Chemistry* 44 (1952) 1827-1833.
- [150] D. F. Wu, J. C. Zhou, Y. D. Li, Mechanical strength of solid catalysts: Recent developments and future prospects, *Aiche Journal* 53 (2007) 2618-2629.
- [151] G. J. Hutchings, Crushing Strength As A Diagnostic-Test for Catalysts, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 36 (1986) 255-258.
- [152] C. R. Bemrose, J. Bridgwater, A Review of Attrition and Attrition Test Methods, *Powder Technology* 49 (1987) 97-126.
- [153] G. Buelna, Y. S. Lin, Sol-gel-derived mesoporous gamma-alumina granules, *Microporous and Mesoporous Materials* 30 (1999) 359-369.
- [154] W. Hartmann, M. Kadner, R. Schwarz, P. Kleinschmitt, Aluminiumoxidkugeln, DE 4035089 C1 (1993).
- [155] M. Kadner, W. Brandau, H. Huschka, Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, Deutsches Patent, DE 4042594 C2 (1993).

-
- [156] F. P. Knudsen, Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size, *Journal of the American Ceramic Society* 42 (1959) 376-387.
- [157] J. Kraus, Dissertaion, Spritzgießen nanoskaliger keramischer Pulver am Beispiel des DEGUSSA Aluminiumoxid C, Universität des Saarlandes (1999).
- [158] F. W. Lichtenthaler, B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, Band 2 (2006).
- [159] S. Anastassiadis, I. G. Morgunov, Gluconic acid production, *Recent Patents on Biotechnology* 1 (2007) 167-180.
- [160] O. V. Singh, R. Kumar, Biotechnological production of gluconic acid: future implications, *Applied Microbiology and Biotechnology* 75 (2007) 713-722.
- [161] K. -D. Vorlop, Habilitation, Entwicklung von Verfahren zum Bio- und Edelmetallkatalytischen Abbau von Nitrat und Nitrit im Trinkwasser, TU Braunschweig (1993).
- [162] K. Ueberreiter, Change of Water-Structure by Solvents and Polymers .3. Acetone, Pyridine, Dioxane, Dimethylformamide, Dimethylsulfoxide, Urea, Glucose, Ribose-Dextrane, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylicamide, Polyacrylicacid, Polyethyleneglycole and Gelatine, *Colloid and Polymer Science* 260 (1982) 37-45.
- [163] S. J. McGrane, D. E. Mainwaring, H. J. Cornell, C. J. Rix, The role of hydrogen bonding in amylose gelation, *Starch-Starke* 56 (2004) 122-131.
- [164] A. F. M. Leenaars, K. Keizer, A. J. Burggraaf, The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-Fine Pores, *Journal of Materials Science* 19 (1984) 1077-1088.
- [165] B. E. Yoldas, Alumina Gels That Form Porous Transparent Al_2O_3 , *Journal of Materials Science* 10 (1975) 1856-1860.
- [166] S. J. Lee, A. Gavriilidis, Supported Au catalysts for low-temperature CO oxidation prepared by impregnation, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 305-313.
- [167] M. Koebel, E. A. Strutz, Thermal and hydrolytic decomposition of urea for automotive selective catalytic reduction systems: Thermochemical and practical aspects, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 2093-2100.
- [168] S.Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO_2 and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO 120, in G.Poncelet (Ed.), *Preparation of catalysts VI*, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam (1995) 227-235.
- [169] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 105-114.
- [170] E. A. Nechaev, G. V. Zvonareva, Adsorption of Gold(III) Chloride Complexes on A Hematite, *Geokhimiya* (1983) 919-924.

- [171] F. H. Baader, Dissertation, Enzymkatalysierte Formgebungsverfahren für Aluminiumoxid-Keramiken, ETH Zürich (1995).
- [172] N. Thielecke, U. Priesse, Herstellung von Goldkatalysatoren auf kugelförmigen Formkörpern aus Aluminiumoxid zur Glucoseoxidation, Book of abstracts, Jahrestreffen deutscher Katalytiker, DECHEMA (2006).
- [173] J. M. Prausnitz, F. H. Shair, A Thermodynamic Correlation of Gas Solubilities, *Aiche Journal* 7 (1961) 682-687.
- [174] Z. Bubnik, P. Kadlec, D. Urban, M. Bruhns, *Sugar technologists Manual*, Verlag Dr. Albert Bartens (1995).
- [175] P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold, *Applied Catalysis A: General* 297 (2006) 1-7.
- [176] W. M. Vaughan, G. Weber, Oxygen Quenching of Pyrenebutyric Acid Fluorescence in Water. A Dynamic Probe of Microenvironment, *Biochemistry* 9 (1970) 464.
- [177] A. C. Gluhoi, S. D. Lin, B. E. Nieuwenhuys, The beneficial effect of the addition of base metal oxides to gold catalysts on reactions relevant to air pollution abatement, *Catalysis Today* 90 (2004) 175-181.
- [178] C. Simon, R. Bredesen, H. Grondal, A. G. Hustoft, E. Tangstad, Synthesis and Characterization of Al₂O₃ Catalyst Carriers by Sol-Gel, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 5554-5560.
- [179] J. M. Drouin, T. Chopin, P. Nortier, H. Vandamme, Rheology and Structure of Peptized Boehmite Pastes, *Journal of Colloid and Interface Science* 125 (1988) 314-326.
- [180] I. M. Tjiburg, H. Debruin, P. A. Elberse, J. W. Geus, Sintering of Pseudo-Boehmite and Gamma-Al₂O₃, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 5945-5949.
- [181] R. Saliger, N. Decker, U. Priesse, D-Glucose oxidation with H₂O₂, vorbereitete Veröffentlichung (2010).
- [182] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton, New York, London, Tokyo (1996).
- [183] C. N. Satterfield, C. K. Colton, W. H. Pitcher, Restricted Diffusion in Liquids Within Fine Pores, *Aiche Journal* 19 (1973) 628-635.
- [184] A. Zilic, D. L. Hitt, A. A. Alexeenko, numerical simulations of supersonic flow in a linear aerospike micronozzle, 37th AIAA fluid dynamics conference and exhibit, (2007)
- [185] A. K. Lyashenko, V. S. Goncharov, P. S. Yastremskii, Structure and dielectric properties of aqueous solution of hydrogen peroxide, translated from *zhurnal strukturnoi khimii*, 17 (1976) 1020-1026

- [186] V. R. N. Telis, J. Telis-Romero, H. B. Mazzotti, A. L. Gabas, International Journal of Food Properties, 10 (2007) 185-195
- [187] U. Prüße et al., in Vorbereitung

10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
°	Grad
\$	Dollar
%	Prozent
µm	Mikrometer
€	Euro
1/τ	Labyrinthfaktor
A	Fläche
AES	Atomemissionsspektroskopie
$a_{\text{spez.}}$	spezifische Aktivität
Au	Gold
BET	Brunnar Emmet Teller
BJH	Barret Joyner Halenda
C	Celsius
c	Konzentration
c_0	Ausgangskonzentration
Ca	Kalzium
c_i	Konzentration des Reaktanden i
cm	Zentimeter
CO	Kohlenmonoxid
CuO	Kupferoxid
D	Schergefälle
$D_{\text{eff. Träger}}$	effektiver Diffusionskoeffizient der Trägers
$D_{\text{eff. Pore}}$	effektiver Diffusionskoeffizient der Einzelpore
D_i	Diffusionskoeffizient
DIS	Disperal
d_p	Porendurchmesser
DP-NaOH-Methode	Deposition-Precipitation-Methode mit Natronlauge als Fällungsmittel
DP-Urea-Methode	Deposition-Precipitation-Methode mit Harnstoff als Fällungsmittel
D_s	Düsendurchmesser
d_s	Moleküldurchmesser
$d_{\text{Schneiddraht}}$	Schneiddrahtdurchmesser
E_A	Aktivierungsenergie
F	Kraft
Fe_2O_3	Eisenoxid
g	Gramm
h	Stunde
HMT	Hexamethylentetramin
HP 14	Disperal HP 14
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
h_z	Zylinderhöhe
ICP-AES	inductive coupled plasma atom emission spectroscopy
J_i	Diffusionsstromdichte

k	Geschwindigkeitskonstante
k_0	präexponentieller Faktor
k_i	Gleichgewichtskonstante des Reaktanden i
l	Liter
m^2	Quadratmeter
$m_{\text{Durchsatz}}$	Durchsatzmenge
MgO	Magnesiumoxid
$m_{\text{Kat.}}$	Katalysatormasse
M_L	molare Masse des Lösungsmittels
ml	Milliliter
mm	Millimeter
Mrd.	Milliarden
n_U	Schneidwerkzeugdrehzahl
n_x	Stoffmenge von Stoff x
NH ₃	Ammoniak
nm	Nanometer
ø	Durchmesser
OH-	Hydroxyl-
p	Druck
p_0	Sättigungsdruck
Pas	Pascalsekunde
Pd	Palladium
pH _{pzc}	point of zero charge
PSB	Pural SB
Pt	Platin
$Q_r(x)$	Verteilungssummenfunktion
$q_r(x)$	Verteilungsdichtefunktion
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	allgemeine Gaskonstante
$r_{\text{eff.}}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit
Rh	Rhodium
r_P	Porenradius
s	Sekunde
SiO ₂	Siliziumdioxid
S_K	prozentualer Durchmesser kalzinierter Partikel bezogen auf den Durchmesser gealterter Böhmitpartikel
Smp.	Schmelzpunkt
S_P	Selektivität zum Produkt P
T	Temperatur
t_{Betrieb}	Betriebszeit
TiO ₂	Titanoxid
U	Umsatz
u_F	Fluidgeschwindigkeit
upm	Umdrehungen pro Minute
v	Geschwindigkeit
V	absorbiertes Gasvolumen
V_K	Kugelvolumen
V_m	molares Volumen
V_P	Porenvolumen
V_T	Gesamtvolumen des Trägers

V_Z	Zylindervolumen
wt%	Gewichtsprozent
X	empirischer Assoziationsfaktor
z	Schneiddrahtanzahl
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gamma-Aluminiumoxid
ε	Porosität
η	Katalysatorwirkungsgrad
η_v	dynamische Viskosität
θ	Kontaktwinkel zwischen Adsorbat und Feststoff
ρ_F	Fluidichte
σ	Oberflächenspannung
Φ	Thiele-Modul

10.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

Allgemeine Laborgeräte

Waage: Typ GS 4100, Fa. Kern; Typ A 200 S, Fa. Sartorius

pH-Elektroden: Inlab 412, Fa. Mettler-Toledo; Typ H 6380, Fa. Hofheim/Taunus

Viskositätsmessung

Rotationsviskosimeter: Typ Rotovisco RV 20, Fa. HAAKE

Auswertungssoftware: Rotation 3.0, Fa. HAAKE

Messbecher: Typ MV

Rotor: Typ MV I

Partikelgrößenbestimmung

Stereolupe: Typ STEMI SV8, Fa. Zeiss

Farbdigitalkamera: Typ TK 1070 E, Fa. JVC

Analysesoftware: Analysis 3.0

Bruchfestigkeit

Prüfvorrichtung: Eigenbau

Abriebfestigkeit

Prüfvorrichtung: Eigenbau

BET-Messung

Messgerät: Typ Belsorp Mini, Fa. Bel Japan Inc.

ICP-Messung

Messgerät: Typ GBC Integra XM, Fa. GBC

Mikrowelle: MLS-1200 MEGA ETHOS, Fa. MLS

Diskontinuierlicher Katalysatorteststand

Glasdoppelwandreaktoren: Eigenbau

pH-stat-Titratoren: Typ Titroline alpha und Titroline alpha plus, Fa. Schott

Thermostat: Typ K 20, Fa. Lauda

Kryostat: Typ F 25, Fa. Julabo

Kontinuierlicher Katalysatorteststand

Glasdoppelwandreaktoren: Eigenbau

Temperaturfühler: Typ Pt-100, Fa. Greisinger

pH-stat-Titrator: Typ PHD, Fa. ProMinent-Dulcometer

Pumpen: Schlauchpumpe, Fa. Cole-Parmer Instrument-Company; Membranpumpe, Fa. Prominet

Thermostat: Typ K 20, Fa. Lauda

Kryostat: Typ F 25, Fa. Julabo

HPLC-Analytik

Stationäre Phase: LUNA-NH₂-5 µm-100° (250 mm x 3 mm), Fa. Phenomenex

Autosampler: Typ SIL-10 AV, Fa. SHIMADZU

Pumpe: Typ LC 10A-VP, Fa. SHIMADZU

Ofen: Typ K-5, Fa. Techlab

RI-Detektor: Typ RID-6A, Fa. SHIMADZU

UV-Detektor: Typ SPD-10 AV, Fa. SHIMADZU

Software: LC-10, Fa. SHIMADZU

Verwendete Chemikalien

1-Decanol (> 99 %, zur Synthese), Fa. Roth

2-Keto-D-Gluconsäure Hemicalciumsalz Hydrat (>98 %), Fa. Sigma-Aldrich Chemie

5-Keto-D-Gluconsäure Hemicalciumsalz Hydrat (>98 %), Fa. Sigma-Aldrich Chemie

Böhmite: Pural SB, Disperal, Disperal HP 14, Fa. Sasol Germany GmbH

D(+)-Glucose Monohydrat, Fa. Roth

D-Gluconsäure Kaliumsalz (~99 %), Fa. Sigma-Aldrich Chemie

D-Gluconsäure Natriumsalz (>99 %), Fa. Sigma-Aldrich Chemie

D-Glucuronsäure Natriumsalz Monohydrat (>98 %), Fa. Sigma-Aldrich Chemie

Flusssäure (40 wt%, suprapur), Fa. Merck

Harnstoff, Fa. Roth

Salpetersäure (65 wt%, suprapur), Fa. Merck

Salpetersäure p.a. (65 wt%), Fa. Merck

Salzsäure (37 wt%), Fa. Merck

Wasserstoffperoxid (30 wt%), Fa. Riedel-de-Haen

Wasserstoffsäure (50 % Au), Fa. Chempur

10.3 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für die Überlassung des Themas sowie die vielfältigen Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Siegmund Lang möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken.

Ebenfalls möchte ich Herrn Dr. Ulf Prüße für die hervorragende fachliche Unterstützung und fruchtbaren Diskussionen danken.

Weiterhin richtet sich mein Dank an meine Arbeitskollegen am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Institutes für die Hilfsbereitschaft und das positive Arbeitsklima. Im Einzelnen möchte ich mich bei Frau Dipl.-Chem. Nadine Decker, Frau Dr. Christine Baatz, Herrn Dipl.-Biotech. Claus Decker, Herrn Dipl.-Chem. Mehmet Aytemir, Frau Dipl.-Chem. Elena Grünewald, Frau Dipl.-Chem. Katarina Heidkamp, Frau Dipl.-Chem. Ramona Saliger, Herrn Dipl.-Ing. Dennis Andexer, Herrn Dipl.-Chem. Jürgen Steffenhaag, Herrn Markus Sobik und Frau Monika Klick bedanken.

Der Firma Sasol Germany GmbH danke ich für die Zurverfügungstellung der verschiedenen Trägermaterialien.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Europäischen Union bedanken.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meiner Familie und Kirstin, ohne die all dieses nicht möglich gewesen wäre.

10.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Peter Jarzombek
Geburtsdatum:	25.05.1978
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung

Grundschule Rühme, Braunschweig	08/1984 – 06/1988
Orientierungsstufe Rühme, Braunschweig	08/1988 – 06/1990
Gaußschul-Gymnasium, Braunschweig	08/1990 – 06/1997
Abschluss: Abitur	

Zivildienst

Lebenshilfe Braunschweig	09/1997 – 10/1998
--------------------------	-------------------

Hochschulstudium

Studium der Chemie an der Technischen Universität „Carolo-Wilhelmina“ zu Braunschweig	10/1998 – 06/2005
Diplomhauptprüfung	11/2004
Diplomarbeit	12/2004 – 06/2005
Thema: „Katalytische Oxidation von Alkoholen mit Edelmetallkatalysatoren“	
Abschluss: Diplom Chemiker	
Anfertigung der Dissertation am Institut für Technologie und Biosystemtechnik an der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)	06/2005 – 11/2008

Beruflicher Werdegang

wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Technologie und Biosystemtechnik an der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)	06/2005 – 11/2008
wissenschaftlicher Angestellter bei der Ingenieurgesellschaft für Automobil und Verkehr GmbH (IAV GmbH)	Seit 01/2009